UNIVERSITÉ DE BORDEAUX — FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 76

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN DESCHAMPS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
DIPLÔMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

1re Thèse. — FRÉQUENCES DE VALENCE DU GROUPEMENT CARBONYLE ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES PARAQUINONES. LEUR INTERPRÉTATION PAR LA MÉTHODE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES L. C. A. O.

2e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : LA NOTION DE FRÉQUENCE DE GROUPE.

Soutenues le 7 novembre 1956, devant la Commission d'examen.

Président ..... M. BRUS, Doyen.

Examinateurs ... M. ROUSSET, Professeur.
Mlle JOSIEN, Professeur.
M. PULLMAN, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.

1958

IMPRIMERIE BIÈRE
18 à 22, rue du Peugue
BORDEAUX

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547307_0020

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX — FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 76

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN DESCHAMPS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
DIPLÔMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

1re Thèse. — FRÉQUENCES DE VALENCE DU GROUPEMENT CARBONYLE ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES PARAQUINONES. LEUR INTERPRÉTATION PAR LA MÉTHODE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES L. C. A. O.

2e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : LA NOTION DE FRÉQUENCE DE GROUPE.

Soutenues le 7 novembre 1956, devant la Commission d'examen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Président ..... M. BRUS, Doyen.

Examinateurs ... M. ROUSSET, Professeur.
M^lle JOSIEN, Professeur.
M. PULLMAN, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.

1958

IMPRIMERIE BIÈRE
18 à 22, rue du Peugue
BORDEAUX

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen ..... BRUS

Doyens honoraires ..
- PADÉ ..... Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
- PICART ..... Membre de l'Institut.
- DUPONT ..... Directeur de l'Ecole normale supérieure.
- CHAINE .....
- MERCIER .....

Professeurs honoraires .....
- PADÉ ..... Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
- BOUNHIOL.
- DUPONT ..... Directeur de l'Ecole normale supérieure.
- PICART ..... Membre de l'Institut.
- DAURE ..... Recteur de l'Académie de Caen.
- CHAINE.
- KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne.
- QUELET ..... Professeur à la Sorbonne.
- PISOT ..... Professeur à la Sorbonne.

Professeurs .....
- MERCIER ..... Radioélectricité.
- MILLOUX ..... Calcul infinitésimal.
- DANGEARD ..... Botanique.
- GENEVOIS ..... Chimie biologique et Physiologie végétale.
- CAU ..... Physique expérimentale.
- BRUS ..... Chimie.
- AVEL ..... Zoologie et Physiologie animale.
- ROUSSET ..... Physique générale.
- ROGER ..... Mécanique rationnelle.
- WEILL ..... Anatomie comparée et Embryogénie.
- SERVANT ..... Physique.
- DUFRESNOY .... Mathématiques générales.
- LAFON ..... Physiologie générale.
- BOUNHIOL ..... Biologie animale.
- DAVID ..... Biologie végétale.
- GAY ..... Minéralogie.
- SCHOELLER .... Géologie.
- CALAS ..... Chimie organique.
- GUIZONNIER ... Physique.
- ALLARD ..... Chimie.
- LAMARE ..... Géologie.
- COLMEZ ..... Mathématiques.
- PATY ..... Chimie.
- PACAULT ..... Chimie physique.
- Mlle JOSIEN .... Chimie minérale.
- RIBÉREAU-GAYON.... Œnologie et chimie agricole.
- CAMBAR ..... Biologie générale.
- VIGNEAUX ..... Géologie.

Maître de conférences honoraire ..... de PUYMALY

Maîtres de conférences
- JEAN ..... Physique théorique.
- SÉCHET ..... Botanique.
- HAGET ..... Zoologie expérimentale.
- REVUZ ..... Calcul des probabilités.
- HOARAU ..... Chimie physique.
- N ..... Anthropologie et Préhistoire.
- N ..... Physique électronique.

Secrétaire principal .. ARTIGUELONG.

A MES MAITRES

Mademoiselle Marie-Louise JOSIEN

Professeur de Chimie Minérale et de Physico-Chimie Structurale
a la Faculté des Sciences de Bordeaux

Monsieur Bernard PULLMAN

Professeur de Chimie Théorique
a la Faculté des Sciences de Paris

Monsieur Raymond CALAS

Professeur de Chimie Organique
a la Faculté des Sciences de Bordeaux

Monsieur Marcel PATY

Professeur de Chimie P.C.B.
a la Faculté des Sciences de Bordeaux

Le sujet de cette thèse m'a été inspiré par Mlle JOSIEN, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, qui a dirigé l'ensemble de mon travail et tout particulièrement les analyses de structure par spectroscopie infra-rouge. Grâce à l'ambiance qui règne au sein de l'équipe de recherches qu'elle a créée, les problèmes peuvent être abordés et discutés sous leurs aspects les plus divers. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour l'aide précieuse et les conseils qu'elle m'a prodigués.

Je lui dois en outre d'avoir connu M. le professeur PULLMAN. Après avoir eu la bienveillance de s'intéresser constamment à la partie théorique de ma thèse, M. le professeur PULLMAN m'a fait le grand honneur de venir de Paris pour juger mon travail ; je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à exprimer à MM. les professeurs CALAS et PATY, qui m'ont initié à la chimie organique, toute ma gratitude pour les conseils qu'ils n'ont cessé de me dispenser et les nombreuses marques de sympathie dont j'ai été l'objet de leur part.

Je suis également très reconnaissant envers M. le doyen BRUS qui a bien voulu présider mon jury de thèse.

J'adresse aussi de bien vifs remerciements à MM. les professeurs ROUSSET, GAY, PACAULT et ALLARD pour l'intérêt qu'ils n'ont cessé de porter à mes travaux. Je ne puis passer sous silence l'aide constante de mes excellents camarades de l'équipe infra-rouge, et particulièrement de M. SOURISSEAU, chef de travaux, de MM. PINEAU, LASCOMBE et SAUMAGNE, assistants, et de Mlles LEBAS et CASTINEL, attachées du C. N. R. S.

Les appuis matériels ne m'ont pas manqué : M. le doyen BRUS a bien voulu me permettre d'utiliser le spectrographe Perkin-Elmer appartenant à l'Institut du Pin, dont il est le directeur. Des dons de produits ont permis de rendre plus complète cette étude, qui est de ce fait grandement redevable envers MM. les professeurs ETIENNE, SOUCHAY, LINDBERG pour les échantillons qu'ils nous ont envoyés. Je ne saurais oublier la précieuse contribution apportée par M. COUFFIGNAL, directeur du Laboratoire de Calcul mécanique de l'Institut Blaise-Pascal, et M. PELTIER, grâce à qui les résultats de la résolution des déterminants séculaires ont pu être vérifiés et complétés.

INTRODUCTION

Les p.quinones sont, pour la plupart, des composés connus depuis fort longtemps. La généralité des préparations originales date de la fin du XIX^{e} siècle ou du début du XX^{e}, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en consultant le *Traité de chimie organique* de GRIGNARD ou le *Dictionnaire* de BEILSTEIN. On a longtemps hésité sur la structure de ces corps, la formule dicétonique de FITTIG s'imposant toutefois peu à peu en face de la formule peroxydique de GRAEBE.

Les premiers termes ont été très étudiés du point de vue chimique, principalement la p.benzoquinone et la naphtoquinone-1,4. Ce sont des composés très réactifs et on connaît un grand nombre de leurs dérivés. L'anthraquinone-9,10 a également été l'objet de nombreuses études, car diverses matières colorantes en sont issues.

En outre, les p.quinones constituent, avec leurs produits de réduction, des systèmes réversibles d'oxydo-réduction ; de tels systèmes sont relativement rares en chimie organique et cette propriété des quinones leur confère une importance toute particulière. Par ailleurs, un certain nombre d'entre elles forment le squelette de base de composés d'intérêt biologique (pigments, vitamines, acides humiques, etc.).

Au cours de ces dernières années, les p.quinones ont été l'objet de travaux qui ont donné à ces composés un regain d'intérêt et qui constituent le point de départ de cette étude.

D'une part, les perfectionnements de la spectroscopie infra-rouge, en rendant possible l'enregistrement des spectres d'absorption, ont facilité les examens portant sur des séries de composés homologues ; à ce titre, les p.quinones ont été l'objet d'une série de travaux dus principalement à FLETT, Mlle JOSIEN, SHEPPARD. Il ressort des diverses publications que l'étude de la région spectrale contenant les fréquences $\nu_{C=O}$ malgré les limites relativement étroites de cette région, peut apporter des renseignements précieux sur les problèmes de structure moléculaire concernant les p.quinones.

D'autre part, le développement récent de la chimie théorique permet de traduire les diverses propriétés des composés chimiques à partir d'un certain nombre de grandeurs (énergies de résonance, indices de liai-

son, etc.). Les quinones, en particulier, ont été l'objet d'études théoriques auxquelles PULLMAN, COULSON, EVANS ont, entre autres, apporté une contribution importante. Un aspect particulier de l'examen des quinones par les méthodes de la chimie quantique est la relation entre les indices de liaison et les fréquences de vibration des carbonyles, récemment appliquée à une série de composés comprenant quelques quinones, par PULLMAN et ses collaborateurs.

Ces études spectroscopiques et théoriques, initialement indépendantes, ont conduit Mlle JOSIEN et M. PULLMAN a confronter leurs résultats et il a paru intéressant de reprendre plus en détail l'examen des p.quinones sous leur direction.

L'utilisation de la spectroscopie infra-rouge permet d'apprécier l'influence des modifications de structure sur le vibrateur carbonyle des p.quinones. Cette analyse, complétée par l'examen particulier de quelques problèmes qu'elle a posés, constitue la première partie de ce travail.

Dans la deuxième partie, nous donnons les résultats des calculs effectués, par la méthode des orbitales moléculaires L. C. A. O., sur la plupart des quinones étudiées dans la première partie ; en outre, nous avons tenté de relier les indices de structure ainsi déterminés à un certain nombre de propriétés.

Nous avons largement bénéficié, pour cette étude, de dons d'échantillons de produits ; mais il a paru nécessaire d'effectuer un certain nombre de préparations afin de compléter la série de corps examinés. Chemin faisant, nous avons été amené à étudier d'une manière systématique la fixation d'hydracides halogénés sur les p.benzoquinones et à préparer une dizaine de dérivés de l'anthraquinone-1,4 encore inconnus. Les résultats de ces recherches purement chimiques sont rassemblés dans la troisième et dernière partie.

Ces diverses parties, qu'il était nécessaire de distinguer dans l'exposé, ne sont pas indépendantes. Par exemple, l'influence des substituants sur le vibrateur carbonyle des p.quinones a été étudiée simultanément par la voie expérimentale infra-rouge et par les méthodes théoriques, les deux aspects du problème se conditionnant mutuellement ; dans l'étude organique, la spectroscopie infra-rouge a constamment été utilisée comme moyen d'identification et de confirmation des structures.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DES P.QUINONES

REGION DE 1 560 - 1 700 cm^{-1}

INTRODUCTION

Les spectres d'absorption infra-rouge sont généralement très sensibles aux perturbations subies par l'édifice moléculaire, surtout lorsqu'elles entraînent un changement dans la symétrie.

Les possibilités de cette méthode ont été illustrées par de nombreuses publications et de récents ouvrages d'ensemble (voir en particulier, [1, 2, 3]). Le but général de notre étude est l'examen et la détection de petites modifications apportées à la structure des p.quinones.

Ces composés ont été l'objet, durant ces dernières années, d'un certain nombre de travaux de spectroscopie infra-rouge ([4 à 21]), portant principalement sur l'examen du vibrateur C = O. De semblables études reposent sur la notion de *fréquence caractéristique* ou *fréquence de groupe ;* on sait en effet que certains groupements, comme le groupement carbonyle par exemple, sont considérés comme responsables des absorptions observées dans une région spectrale bien déterminée. On peut donc suivre les variations de la fréquence caractéristique attribuée à de tels groupements et tenter de relier ces variations aux modifications connues apportées à la molécule de référence.

Il est toutefois nécessaire d'utiliser cette méthode avec prudence, car la notion de fréquence caractéristique ne constitue, en toute rigueur, qu'une première approximation.

En effet, les absorptions observées proviennent de la résonance d'un mouvement d'ensemble de la molécule avec la vibration incidente de même fréquence. On peut concevoir qu'un vibrateur déterminé, à l'intérieur d'une molécule, puisse jouer un rôle prépondérant dans ce phénomène, mais il n'est jamais rigoureux de considérer qu'il entre seul en résonance. Il serait hors de propos de reprendre ici la théorie des vibrations moléculaires exposée dans les ouvrages de Herzberg ([23]), Mathieu ([24]), Wilson ([25]) ; mais la notion de fréquence caractéristique rendant possible l'identification de groupements particuliers à l'intérieur des molécules complexes, il paraît utile de tenter de préciser ses limites d'application à l'étude des p.quinones.

Tout d'abord, cette notion paraît constituer une approximation satisfaisante lorsqu'on est en présence d'un vibrateur « extérieur » c'est-à-dire d'un vibrateur qui n'est pas directement compris dans une chaîne

ou un cycle carbonés. Ainsi, par exemple, on peut considérer comme extérieur le vibrateur carbonyle d'une cétone, alors que le vibrateur C — O d'un éther ne l'est pas. Par ailleurs, l'approximation est d'autant plus proche de la réalité que le vibrateur considéré possède une constante de force relativement élevée et qu'il est relié au reste de la molécule par des liaisons de faibles constantes de force ([26]). Ici encore, les cétones sont un bon exemple d'un tel cas, car la constante de force du groupement carbonyle est très nettement supérieure à celle des liaisons carbone-carbone adjacentes.

D'un point de vue plus quantitatif, les calculs concernant le modèle vibratoire $\begin{matrix} X \\ X \end{matrix}\!\!>\!C = O$ effectués par BURKARD ([27]) et J. O. HALFORD ([28]) illustrent le peu de sensibilité du vibrateur C = O aux influences mécaniques ([18, 22]). BURKARD conclut que l'effet de la masse m_x du substituant X sur la valeur de la fréquence de vibration caractéristique du carbonyle devient très faible pour m_x supérieure à 12, soit en pratique pour tous les composés carbonylés autres que l'aldéhyde formique et son isomère deutéré. Pour X = — CH_2Y, HALFORD a montré que la masse du substituant Y est sans influence, ce qui correspond bien au fait que toutes les cétones aliphatiques saturées ont des fréquences $\nu_{c=o}$ extrêmement voisines ([13, 29]).

Il est, par contre, bien connu que la conjugaison d'une double liaison C = C avec le groupement carbonyle entraîne en général un abaissement de la fréquence de vibration de ce dernier ([30]). Sans exclure *a priori* la possibilité de couplages mécaniques, il semble que ce phénomène soit principalement dû aux modifications électroniques apportées par la conjugaison. De toutes manières, pour l'étude d'une série donnée, on peut très vraisemblablement considérer les couplages mécaniques comme constants ; les masses n'intervenant pratiquement pas, la notion de fréquence caractéristique peut être utilisée en prenant comme fréquence de référence celle d'un des composés de la série étudiée.

Les effets mécaniques ainsi circonscrits, on peut penser relier les petites variations de la fréquence de « groupe » aux effets de nature électronique (*cf.* Seconde partie, chap. II).

Compte tenu des remarques précédentes, le vibrateur C = O paraît particulièrement intéressant pour des études de petites modifications, étant donné sa grande sensibilité aux effets de conjugaison ([30]). Nous avons limité l'étude infra-rouge des p.quinones à la région spectrale restreinte qui contient généralement les fréquences d'absorption caractéristiques du groupement carbonyle conjugué. D'autres vibrations, comme les vibrations des doubles liaisons carbone-carbone par exemple, ou celle des squelettes aromatiques ([31]) sont également susceptibles de donner lieu à des absorptions dans cette région (chap. III).

CHAPITRE PREMIER

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS

Nous avons voulu, dans ce premier chapitre, préciser d'une manière plus nette qu'il n'avait été possible de le faire dans les articles ou notes publiés précédemment sur une partie des résultats obtenus ([14] à [17]), les conditions expérimentales sur lesquelles repose toute l'analyse.

1° APPAREILLAGE

L'appareil enregistreur utilisé est un spectrographe PERKIN-ELMER, modèle 12 C, simple faisceau, simple passage, avec comme source un dispositif « globar ».

Tous les auteurs précédents avaient employé un prisme de chlorure de sodium ; nous avons pu disposer d'un prisme de fluorure de calcium, beaucoup plus dispersif dans la région de 1 700 cm^{-1}. Pour les quelques examens effectués à l'état solide, le prisme de chlorure de sodium est préférable, car nous avons pu constater que l'emploi du fluorure de calcium n'apporte ici aucun gain de résolution, les bandes d'absorption étant généralement très larges.

Avec une fente spectrale de l'ordre de 5 cm^{-1}, la reproductibilité des bandes est excellente ($\pm$ 1 cm^{-1}). On peut résoudre des bandes voisines séparées seulement par 8 ou 10 cm^{-1}, lorsqu'il s'agit de bandes fines. Pour des bandes plus larges, la résolution diminue d'une manière sensible.

Les cellules utilisées étaient constituées de deux lames à faces parallèles taillées dans du sel gemme et soigneusement polies, séparées, suivant les épaisseurs, par des bandes découpées dans des feuilles d'aluminium, par de petits cylindres de plomb ou de verre.

2° CONDITIONS D'ÉTUDES

A. — Origine des produits.

Une soixantaine de p.quinones ont été examinées, parmi lesquelles quarante environ ont été préparées tout spécialement pour cette étude (voir Troisième partie). Les autres proviennent de dons d'origines diverses. Les différentes sources sont précisées dans les tableaux donnant l'ensemble des résultats expérimentaux.

Ces produits ont, pour la plupart, été soigneusement purifiés par sublimation ou par recristallisation ; seuls, quelques échantillons dont nous ne possédions qu'une très faible quantité ont été utilisés tels quels.

B. — Enregistrement des spectrogrammes.

a) *Etat gazeux :* Les quelques examens effectués en phase vapeur ont nécessité l'emploi d'une cellule chauffante spéciale (*). Une petite quantité de produit était déposée dans la nacelle et sublimée. En maintenant ensuite la température à une valeur légèrement supérieure au point de fusion, aucun dépôt n'a été constaté sur les faces.

b) *Etat dissous :* Nous avons tout d'abord utilisé comme solvant le tétrachlorure de carbone, corps non polaire généralement considéré comme inerte. Malheureusement, les p.quinones sont peu solubles dans ce solvant ; il faut donc examiner les solutions sous des épaisseurs relativement importantes pour lesquelles l'emploi du tétrachlorure entraîne une opacité dans une partie de la région spectrale étudiée. Nous avons préféré utiliser le chloroforme, dans lequel les diverses quinones sont nettement plus solubles, après avoir vérifié expérimentalement qu'il ne donnait lieu qu'à de faibles variations de fréquence par rapport au tétrachlorure. Les tableaux contiennent les résultats relatifs à l'un et l'autre solvant, pour tous les corps étudiés successivement avec chacun d'eux.

Les concentrations utilisées ont toujours été inférieures à 1/10 mol./l ; ainsi que nous avons pu le montrer dans le cas de la p.benzoquinone (*cf.* p. 37), il ne se produit pas, dans ces conditions, d'interactions entre molécules de soluté. Pour de nombreux corps, les concentrations employées, limitées par la solubilité des produits étudiés, ont été nettement inférieures, mais nous avons cherché à maintenir à peu près constant le

(*) Cette cellule a été conçue et montée au laboratoire par M. Lascombe, assistant à la Faculté des sciences de Bordeaux.

nombre des molécules sur le trajet du faisceau incident, en faisant varier l'épaisseur des cellules en raison inverse des concentrations.

Dans tous les cas, préalablement à l'examen de la solution, nous avons enregistré un spectre « à blanc », avec la cellule remplie de solvant pur. Cette technique, nécessaire pour la construction point par point des courbes d'absorption, permet en outre de vérifier l'état de propreté des cellules et d'enregistrer des bandes de « références internes » qui sont ici celles de la vapeur d'eau atmosphérique.

c) *Etat solide :* Quelques produits ont été également étudiés à l'état solide, en suspension dans l'huile de paraffine, selon la technique classique. Ici encore, un spectre à blanc était préalablement enregistré.

C. — Dépouillement des résultats.

Après superposition du spectre à blanc et du spectre de la solution, la construction point par point des courbes de transmission a été grandement facilitée par l'utilisation d'abaques donnant, par simple lecture, le pourcentage de lumière incidente absorbée pour une fréquence donnée (*).

La courbe d'étalonnage a été soigneusement construite, pour la région spectrale examinée, à partir des fréquences des bandes constituant le spectre de rotation-vibration de la vapeur d'eau ([32]).

Nous avons utilisé, pour la lecture des spectrogrammes, des réglettes de rhodoïd construites au laboratoire, qui reproduisent, à partir de la courbe d'étalonnage, l'échelle de fréquences donnée directement par l'appareil. En faisant coïncider les maxima des bandes de références internes avec les valeurs qui leur correspondent sur la réglette, on peut ainsi déterminer la fréquence du groupement carbonyle du composé étudié avec une précision comparable à celle indiquée pour la reproductibilité, soit $\pm$ 1 cm^{-1} pour des bandes fines.

3° RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

La figure I-1 donne quelques exemples des courbes de transmission obtenues, ramenées à une échelle des fréquences linéaire.

Dans les cinq tableaux (I-1 à I-5) qui contiennent les résultats, nous avons distingué deux régions, marquées I et II, et indiqué, le cas échéant, les valeurs précédemment publiées.

(*) Ces abaques ont été gravées sur des lames de rhodoïd par Mlle Castinel, stagiaire du C. N. R. S.

TABLEAU I-1

FRÉQUENCES INFRA-ROUGE OBSERVÉES POUR LES P.BENZOQUINONES

P. benzoquinones	(a)	Etat physique	Région I	Région II			Auteurs précédents	
Non substitué	6	gaz				1 680	sol. CCl_4	1 667 [12]
		sol. cyclohex.	1 593		1 656	1 674		
		sol. CCl_4	1 593		1 657	1 669	sol. CS_2	1 669 [33]
		sol. $CHCl_3$	1 593		1 657	1 669		
		sol. C_6H_6	1 592		1 656	1 669	solide	1 665 [12]
		solide	1 593			1 650		1 664 [33]
Chloro-2	1	sol. CCl_4	—(c)—		1 661	1 683	sol. CS_2	1 658
		sol. $CHCl_3$	1 589		1 660	1 681		1 675 [33]
Dichloro-2,3	1	sol. $CHCl_3$	1 560			1 684	sol. CS_2	1 681 [33]
Dichloro-2,5	1	sol. cyclohex.	(b)			1 683		
		sol. CCl_4	(c)	1 624(d)		1 683		
		sol. $CHCl_3$	1 583	1 624(d)		1 682	sol. CS_2	1 681 [33]
		sol. C_6H_6	—(b)—			1 682		
		solide	1 586	1 630(d)		1 670		
Dichloro-2,6	1 2	sol. cyclohex.	(b)		1 660	1 700		
		sol. CCl_4	—(c)—	1 618(d)	1 659	1 699		
		sol. $CHCl_3$	1 580	1 618(d)	1 659	1 698	sol. CS_2	1 653
		sol. C_6H_6	—(c)—		1 659	1 697		1695 [33]
		solide			1 650	1 699		
Trichloro-2, 3, 5	1	sol. $CHCl_3$	1 569		1 676	1 695	sol. CS_2	1 675
								1 692 [33]
Tétrachloro-2, 3, 5, 6	1	sol. CCl_4	—(c)—			1 695	sol. CCl_4	1 695 [12]
		sol. $CHCl_3$	1 560			1 693	solide	1 684 [35]
Bromo-2	1	sol. CCl_4	—(c)—	1 644(d)	1 668	1 678		
		sol. $CHCl_3$	1 582	1 645(d)	1 668	1 677	solide	1 652 [21]
		solide	1 580		1 642(e)	1 662		
Dibromo-2,5	1	sol. CCl_4	—(c)—			1 676		
		sol. $CHCl_3$	1 585			1 675		
		solide	1 585			1 658	solide	1 656 [21]
Dibromo-2,6	1	sol. $CHCl_3$	1 573 1 608		1 654	1 691	solide	1 644 [21]
								1 687
Tétrabromo-2, 3, 5, 6	1	sol. $CHCl_3$	—(c)—			1 686	solide	1 672 [21]
Méthyl-2	7	sol. $CHCl_3$	1 602			1 660	sol. CS_2	1 664 [33]
Diméthyl-2,5	2	sol. $CHCl_3$	1 619	1 642(d)		1 662	sol. CS_2	1 661 [33]
Diméthyl-2,3							sol. CS_2	1 661 [33]
Diméthyl-2,6							sol. CS_2	1 658 [33]
Triméthyl-2, 3, 5							sol. CS_2	1 645 [33]
								1 658
Tétraméthyl-2, 3, 5, 6	4	sol. CCl_4	(c)		1 642	1 658(e)	sol. CS_2	1 642 [33]
		sol. $CHCl_3$			1 641	1 659(e)	sol. CCl_4	1 641 [13]
Diméthoxy-2,5	2 4	sol. $CHCl_3$	1 598			1 669		
		solide	1 593			1 660	solide	1 645 [21]
Diméthoxy-2,6	2	sol. CCl_4	—(c)—		1 646	1 702		
		sol. $CHCl_3$	1 598	1 625(d)	1 646	1 697	solide	1 631-1 683 [21]
		solide	1 596		1 645	1 698		1 647-1 692 [20]
Triméthoxy-2, 3, 5	2	sol. CCl_4	—(c)—	1 651(d)	1 665	1 680		
		sol. $CHCl_3$	1 601	1 651(d)	1 662	1 677		

P. benzoquinones	(a)	Etat physique	Région I	Région II			Auteurs précédents	
Dihydroxy-2,5	4	sol. $CHCl_3$	1 603		1 646	*1 666(e)*		
		solide		1 615			solide	1 612 [21]
Chloro-2 bromo-5 ..	1	sol. $CHCl_3$	1 576			1 679		
Méthyl-2 chloro-5 ..	1	sol. $CHCl_3$	1 576-1 590	*1 631(d)*	1 662	1 678		
Méthyl-2 chloro-3 ..	1	sol. $CHCl_3$	1 594	*1 634(d)*	1 661	1 675		
Méthyl-2 bromo-5 .	1	sol. $CHCl_3$	1 590	*1 628(d)*	1 661(e)	1 668		
Diméthoxy-2,5 chloro-3	2	sol. CCl_4	—(c)—	*1 633(d)*	1 657	1 683		
		sol. $CHCl_3$	1 590 1 609	*1 633(d)*	1 657	1 681		
Diméthoxy-2,5 dichloro-3,6.....	2	sol. CCl_4	—(c)—			1 675		
		sol. $CHCl_3$	1 581			1 674		
Diméthoxy-2,5 bromo-3	2	sol. CCl_4	—(c)—	*1 633(d)*	1 660	1 682		
Diméthoxy 2,5 dibromo-3,6	2	sol. CCl_4	—(c)—			1 673		
		sol. $CHCl_3$	1 575	*1 622(d)*		1 677		
Diméthoxy-2,6 bromo-3.....	2	sol. $CHCl_3$	1 580	*1 636(d)*	1 651(e)	1 690		
Dihydroxy-2,5 bromo-3.....	2	sol. $CHCl_3$	1 603	*1 638(d)*	1 668	1 684		
Diméthyl-2,5 méthoxy-6							sol. CS_2	1 642 [33] / 1 672

Pour les remarques concernant ce tableau, voir à la fin du tableau I-5.

A. — Région I.

Dans cette première région, approximativement comprise entre 1 560 et 1 620 cm^{-1}, tous les composés possèdent au moins une bande dont l'intensité est souvent nettement accrue par la présence des substituants. Cette région correspond aux vibrations des doubles liaisons C = C ou des squelettes de composés aromatiques ([30], [31]).

B. — Région II.

Elle s'étend de 1 620 cm^{-1} aux environs de 1 700 cm^{-1} et contient la zone de fréquences dans laquelle se situent les vibrations caractéristiques des groupements carbonyles des p.quinones. L'emploi du prisme de fluorure de calcium permet d'obtenir des dédoublements non observés précédemment. Dans l'étude de naphtoquinones-1,4 substituées, par exemple, nous avons trouvé neuf cas de séparation ([17]) alors que, à partir

TABLEAU I-2

FRÉQUENCES INFRA-ROUGES OBSERVÉES POUR LES NAPHTOQUINONES-1,4

Naphtoquinones-1,4	(a)	Etat physique	Région I			Région II			Josien et Fuson (12)	
Non substitué....	8	gaz						1 684		
		sol. cyclohex.		1 600	1 607		1 664 (e)	1 678		
		sol. CCl_4		1 599	1 606		1 664 (e)	1 674		1 675
		sol. $CHCl_3$		1 597	1 606		1 663 (e)	1 674		
		sol. C_6H_6		1 598	1 603		1 662 (e)	1 674		
		solide		1 586	1 603			1 659		1 662 (11)
Chloro-2	1	sol. $CHCl_3$	1 560	1 579	1 595		1 668	1 681	1 672	1 684
	3									
Dichloro-2,3	1	sol. $CHCl_3$	1 560	1 593				1 685		1 687
	7									
Bromo-2	1	sol. CCl_4	———	(c)	———			1 684		
	3	sol. $CHCl_3$	1 574	1 595			1 668	1 682	1 670	1 686
Dibromo-2,3	1	sol. $CHCl_3$	1 553	1 590				1 682		1 685
	3									
Méthyl-2	3	sol. $CHCl_3$		1 597		1 626	1 663	1 672 (e)		1 670
	7									
Diméthyl-2,3	1	sol. $CHCl_3$		1 596		1 620		1 660		1 660
Méthoxy-2	3	sol. $CHCl_3$	*1 581 (d)*	*1 596 (d)*	1 612		1 653	1 685	1 660	1 690
Hydroxy-2.....	3	sol. $CHCl_3$		1 593			1 659	1 673 (e)		1 663
Dihydroxy-2,3 ...	3	sol. $CHCl_3$		1 595				1 652		1 649
Amino-2	3	sol. $CHCl_3$	1 578	1 596			1 622	1 683		1 640
Phényl-2	3	sol. $CHCl_3$	*1 574 (d)*	1 598			1 657 (e)	1 668		1 668
Méthyl-2 chloro-3.	1	sol. $CHCl_3$		1 595	1 603		1 666	1 676		
Méthyl-2 bromo-3.	1	sol. CCl_4	———	(c)	———	1 600	1 668	1 680	1 669	1 681
	3	sol. $CHCl_3$		1 591		1 601	1 667	1 677		
Ethoxy-2 bromo-3.	3	sol. CCl_4		1 594			1 676	1 684 (e)		1 676

Pour les remarques concernant ce tableau, voir à la fin du tableau I-5.

des mêmes composés, Mlle Josien, Fuson, Mlle Lebas et Grégory n'en ont signalé que trois (12).

La présence de deux bandes $\nu_{c=o}$ n'est parfois mise en évidence que par un épaulement marqué sur le côté d'une bande principale. A la limite, pour les dérivés méthyl substitués, on obtient dans certains cas des bandes larges, dissymétriques, mais il est souvent difficile d'y déceler une structure. C'est ce qui explique que, dans une très récente étude, Fieser et ses collaborateurs (33), utilisant un prisme de chlorure de sodium, n'aient pu observer de dédoublements pour certaines méthyl p.benzoquinones. Par contre, ils ont pu résoudre les bandes, plus nette-

TABLEAU I-3

FRÉQUENCES INFRA-ROUGES OBSERVÉES POUR LES ANTHRAQUINONES-1,4

Anthraquinones-1,4	(*a*)	Etat physique	Région I			Région II	
Non substitué ...	1	sol. CCl_4	——	(*c*) ——	1 620		1 674
	5	sol. $CHCl_3$	1 594	1 602	1 620		1 673
Chloro-2	1	sol. $CHCl_3$	1 591	1 605	1 620	1 662	1 681
Dichloro-2,3	1	sol. $CHCl_3$			1 620		1 684
Bromo-2.....	1	sol. $CHCl_3$	1 584	*1 599* (*d*)	1 620	*1 638* (*d*) 1 663	1 680
Dibromo-2,3	1	sol. $CHCl_3$			1 620		1 682
Méthyl-2	1	sol. $CHCl_3$	1 594		1 621	1 661 (*e*)	1 669
Méthyl-2 chloro-3.	1	sol. $CHCl_3$	1 598		1 621	1 663 (*e*)	1 677
Méthyl-2 bromo-3	1	sol. $CHCl_3$	1 594		1 621	1 662 (*e*)	1 673
Diphényl-9,10 ...	5	sol. CCl_4	——	(*c*) ——	1 621		1 671

Pour les remarques concernant ce tableau, voir à la fin du tableau I-5.

TABLEAU I-4

FRÉQUENCES $\nu_{C=O}$ DES QUINONES SUPÉRIEURES

Quinone	(*a*)	Etat physique	Région I	Région II	Josien et Fuson [12]
Anthraquinone-9,10	6	sol. CCl_4	—(*c*)—	1 678	1 679
		sol. $CHCl_3$	-- (*b*)	1 676	
Naphtacène-5,12 quinone .	1 5	sol. CCl_4	—(*c*)—	1 679	1 682
Pentacène-6,13 quinone ..	5	sol. CCl_4	--(*c*)—	1 680	1 680

Pour les remarques concernant ce tableau, voir à la fin du tableau I-5.

TABLEAU I-5

FRÉQUENCES INFRA-ROUGES OBSERVÉES POUR LES PRODUITS D'ADDITION SUR LA DOUBLE LIAISON QUINONIQUE

Quinone	(*a*)	Etat physique	Région I		Région II
DIHYDRO-2,3 NAPHTOQUINONES-1,4					
Dichloro-2,3	1	sol. $CHCl_3$	1 590	1 599	1 710
Dibromo-2,3	1	sol. $CHCl_3$	1 572	1 598	1 705
Méthyl-2 dichloro-2,3.	1	sol. $CHCl_3$		1 594	1 712
Méthyl-2 dibromo-2,3	1	sol. $CHCl_3$		1 597	1 707
Epoxy-2,3.....	1	sol. $CHCl_3$		1 598	1 697
Méthyl-2 époxy-2,3 ..	1	sol. $CHCl_3$		1 596	1 697
DIHYDRO-2,3 ANTHRAQUINONES-1,4					
Dichloro-2,3	1	sol. $CHCl_3$	1 589	1 621	1 712
Dibromo-2,3	1	sol. $CHCl_3$	1 595	1 621	1 706 (*f*)
Méthyl-2 dichloro-2,3.	1	sol. $CHCl_3$	1 590	1 621	1 711
Méthyl-2 dibromo-2,3	1	sol. $CHCl_3$	?	1 621	(1 699) 1 712 (*f*)

REMARQUES ET NOTES SUR CES TABLEAUX

(*a*) Les numéros de cette colonne repèrent l'origine des produits :
1 Préparés au cours de cette étude (voir Troisième partie) ;
2 Dons de M. B. LINDBERG, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm ;
3 Echantillons précédemment utilisés par Mlle JOSIEN et N. FUSON ;
4 Dons de M. P. SOUCHAY, Sorbonne ;
5 Dons de M. A. ETIENNE, Collège de France ;
6 Produits Prolabo, Paris ;
7 Produits British Drugs House, Angleterre ;
8 Produits Paris-Labo, Paris.

(*b*) La région n'a pas été examinée.

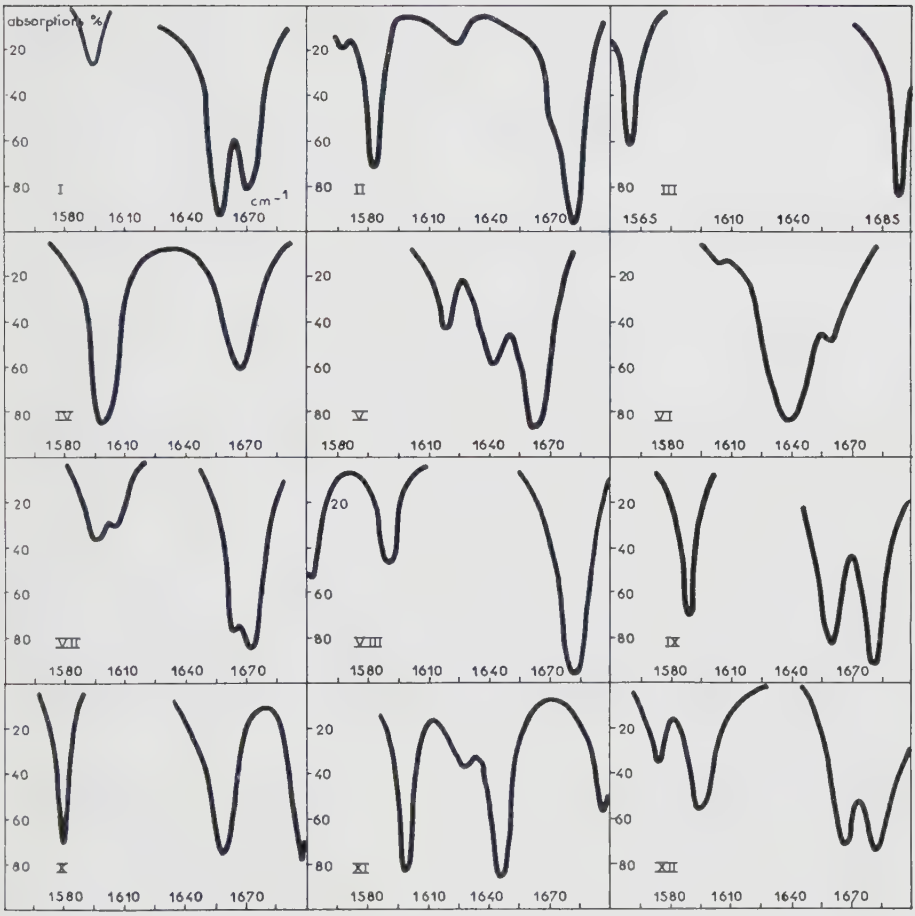
(*c*) Opacité provenant du solvant.

(*d*) Les fréquences *en italique* concernent des bandes d'intensité relativement faible, qui ne sont pas reprises dans l'analyse.

(*e*) Les fréquences marquées (*e*) correspondent à des épaulements sur le côté d'une bande principale.

(*f*) Les valeurs des fréquences ne sont données qu'à titre indicatif. Les produits sont impurs (*cf.* Troisième partie, chap. III).

Fig I - 1



Courbes de transmission de quelques-unes des quinones étudiées (solvant $CHCl_3$). I. — P.benzoquinone. II. — Dichloro-2,5 p.benzoquinone. III. — Tétrachloro-2,3,5,6 p.benzoquinone. IV. — Diméthoxy-2,5 p.benzoquinone. V. — Diméthyl-2,5 p.benzoquinone. VI. — Tétraméthyl-2,3,5,6 p.benzoquinone. VII. — Naphtoquinone-1,4. VIII. — Dibromo-2,3 naphtoquinone-1,4. IX. — Chloro-2 p.benzoquinone. X. — Dichloro-2,6 p.benzoquinone. XI. — Diméthoxy-2,6 pébenzoquinone. XII. — Bromo-2 naphtoquinone-1,4.

ment distantes, de toutes les chloro p.benzoquinones pour lesquelles nous avons obtenu des séparations.

Si l'on excepte des cas de dédoublements supplémentaires, nos résultats sont très voisins, en ce qui concerne l'état dissous, de ceux précédemment publiés ([10 à 13, 33]). Les quelques petites divergences proviennent vraisemblablement de la différence de résolution.

Quelques-uns des auteurs ayant précédemment étudié des p.benzoquinones ont effectué leur examen sur des échantillons à l'état solide ([20, 21]). En vue de comparaisons, nous avons repris certaines de ces mesures : les bandes sont le plus souvent très larges, de forme arrondie et la précision ne dépasse pas $\pm$ 5 cm^{-1} dans les cas les plus favorables. Les résultats concernant les dihydroxy-2,5 et dibromo-2,5 p.benzoquinones sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature ([21]). Par contre, les valeurs relatives aux diméthoxy-2,5, diméthoxy-2,6 et bromo-2 p.benzoquinones présentent, par rapport à celles précédemment publiées ([20, 21]) des écarts supérieurs aux erreurs expérimentales.

La comparaison des quelques résultats obtenus sur des échantillons solides avec ceux concernant les mêmes composés en solution montre qu'aucune relation simple ne peut en être dégagée. Cela confirme la remarque déjà faite ([11]) : « Une étude un peu précise de l'influence de la structure moléculaire sur la vibration $\nu_{C=O}$ ne peut être faite qu'en solution suffisamment étendue dans un solvant inerte où les forces intermoléculaires deviennent négligeables. » Un exemple permet d'illustrer cette remarque : pour la dihydroxy-2,5 p.benzoquinone, l'écart important entre les fréquences à l'état dissous (1 642 cm^{-1}) et à l'état solide (1 615 cm^{-1}) relève vraisemblablement de l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires à l'état solide. Cet état physique ne convient donc pas à une étude des petites variations et nous n'en avons pas poursuivi l'examen.

Nous avons également enregistré les spectres de la p.benzoquinone et de la naphtoquinone-1,4 en phase vapeur. Les résultats seront discutés plus loin (chap. IV). Les valeurs portées dans les tableaux concernent la branche centrale.

CHAPITRE II

ANALYSE DE L'INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE SUR LES FREQUENCES DE VIBRATION $\nu_{C\ O}$ DES P.QUINONES.

Nous étudierons successivement l'influence de la symétrie de la molécule, l'effet d'accolement de noyaux aromatiques, les perturbations propres aux divers substituants et l'effet produit par la disparition de la double liaison du noyau quinonique.

1° SYMÉTRIE DES MOLÉCULES ET NOMBRE DE BANDES $\nu_{C=O}$

Des ruptures de symétrie ont déjà été invoquées pour justifier les dédoublements observés, tant sur des anthraquinones ([6]) que sur des naphtoquinones ([12]) ou des p.benzoquinones ([21]) substituées. Nous avons donc étudié d'une manière systématique la relation entre le nombre de bandes $\nu_{C=O}$ observé et le type de symétrie de la quinone.

Dans la mesure où les molécules supposées planes peuvent être considérées comme isolées et où des influences extérieures (forces intermoléculaires, complexes...) ne sont pas susceptibles de modifier leur symétrie propre, les différentes quinones étudiées peuvent être classées en deux familles ([17]) (tableau I-6).

A. — *Première famille :* Les deux groupements carbonyle présentent un élément de symétrie (centre, ou axe *perpendiculaire* à la droite portant les deux C = O).

Théoriquement, seule la vibration antisymétrique d'ensemble des deux C = O est active en infra-rouge : on ne doit donc attendre qu'une seule bande $\nu_{C=O}$.

Expérimentalement, la grande majorité des composés appartenant à cette famille ne présentent, ainsi qu'on peut le voir à l'aide des tableaux I-1

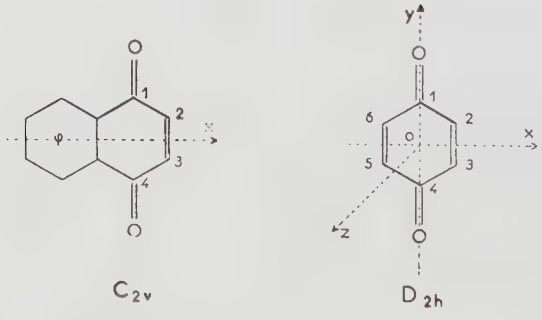
à I-6, qu'une seule bande intense dans la région II. Il s'y ajoute parfois quelques bandes d'intensités nettement plus faibles, dues probablement à des harmoniques ou des combinaisons, qui ne prennent d'ailleurs une certaine importance que pour les diméthyl-2,5 et tétraméthyl-2, 3, 5, 6 p.benzoquinones (*cf.* fig. I-1).

Cependant, parmi les vingt-six quinones étudiées qui font partie de cette famille, seules la p.benzoquinone et la naphtoquinone-1,4 (fig. I-1) possèdent, à l'état dissous, deux bandes intenses dans la région II, très nettement résolues dans le cas de la p.benzoquinone ([14]). Cette anomalie fera l'objet d'une étude plus détaillée au chapitre IV de cette première partie ; signalons simplement ici que la bande de fréquence supérieure nous paraît seule devoir être attribuée à la vibration de valence antisymétrique des carbonyles non perturbés. Les autres quinones non substituées y compris l'anthraquinone-1,4 dont la structure est pourtant voisine de celle de la naphtoquinone-1,4, ne donnent lieu qu'à des bandes simples, sans structure apparente.

B. — *Deuxième famille :* Il n'y a pas d'élément de symétrie entre les C = O.

Par suite de la rupture de la symétrie entre les deux groupements carbonyle, rien ne s'oppose théoriquement à une séparation des vibrations $\nu_{C=O}$.

Cette prévision trouve sa confirmation expérimentale dans le fait que les trente-deux composés étudiés appartenant à cette famille présentent pratiquement presque tous deux bandes intenses dans la région II.



Dans la majorité des cas, ces bandes sont très nettement résolues et quelquefois même assez éloignées l'une de l'autre. Pour quelques-uns de ces corps, l'une des deux bandes se présente comme un épaulement nettement marqué sur le côté de l'autre et le pointage du maximum est,

TABLEAU I-6

CLASSEMENT DES P.QUINONES ÉTUDIÉES D'APRÈS LA SYMÉTRIE ENTRE LES C = O

	Eléments de symétrie des deux C = O	Groupe de symétrie de la molécule	Composés
1re *famille :* C = O symétriques	Axe *ox*, Axe *oz*, Centre *o*.	D_{2h}	P.benzoquinone et ses dérivés tétrasubstitués identiquement. Anthraquinone-9,10 et dérivé dihydroxy-1,4. Pentacène-6,13 quinone.
	Centre *o*. Axe *oz*.	C_{2h}	P. benzoquinones disubstituées-2,5 identiquement, ou tétrasubstituées avec 2,5 identiques et 3,6 identiques.
	Axe *ox*.	C_{2v} avec l'axe binaire ⊥ à la ligne des C = O	Naphtoquinone-1,4 et ses dérivés 2,3 disubstitués identiquement. P.benzoquinones disubstituées-2,3 identiquement. Anthraquinone-1,4 et ses dérivés. 2,3 disubstitués identiquement. Naphtacène-5,12 quinone.
2e *famille :* C = O non symétriques	Aucun.	C_{2v} avec l'axe binaire // à la ligne des C = O	P.benzoquinones disubstituées-2,6 identiquement.
	Aucun.	C_{1h}	P.benzoquinones, naphtoquinones-1,4 et anthraquinones-1,4 monosubstituées. P.benzoquinones trisubstituées. P.quinones polysubstituées à substituants différents.

par conséquent, moins précis. Enfin, dans quelques cas, on n'observe qu'une seule bande, assez large et en général dissymétrique, ce qui permet de supposer qu'une meilleure résolution serait susceptible de faire appa-

raître une séparation en deux composantes. Certains dérivés méthyl substitués, en particulier, font partie de cette dernière catégorie.

C. — *Discussion :* L'accord des résultats expérimentaux avec les prévisions tirées des considérations de symétrie montre que ces dernières suffisent à rendre compte des dédoublements de fréquences $\nu_{C=O}$ observés, et confirme ainsi les interprétations proposées précédemment ([6, 12, 21]).

A partir de leurs résultats, concernant des p.benzoquinones, FIESER et ses collaborateurs ([33]) croient pouvoir conclure qu'il n'est pas possible de trouver une relation entre la symétrie de la molécule et le nombre de bandes $\nu_{C=O}$. L'étude qui précède, conjointement aux remarques expérimentales (*cf.* p. 20) incite à penser que cette conclusion est erronée ([16]).

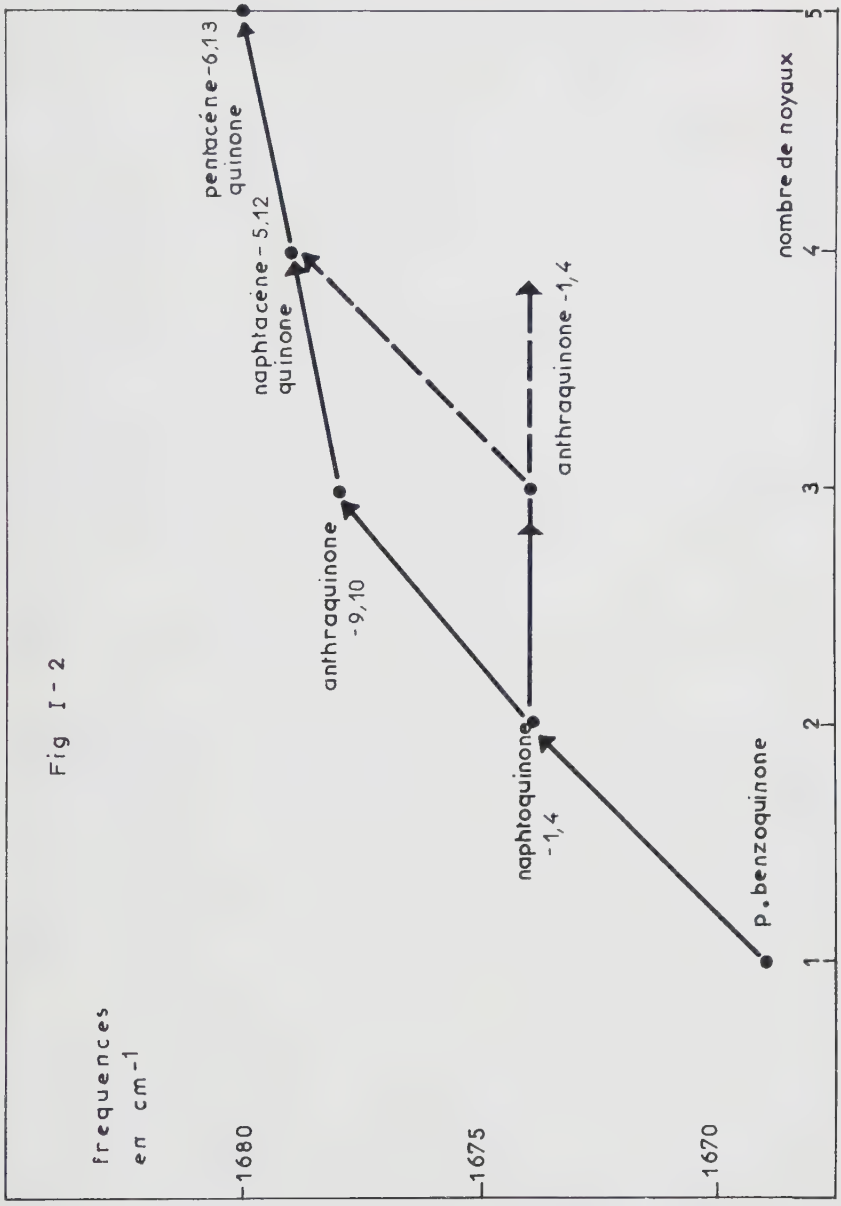
2° QUINONES VRAIES ET QUINONES MESO

Nous avons porté sur un graphique (*fig.* I-2) analogue à celui donné par Mlle JOSIEN et FUSON ([12]) les valeurs des fréquences des p.quinones non substituées en fonction du nombre de noyaux de la molécule.

Le passage à la naphtoquinone-1,4 par accolement d'un noyau benzénique au noyau quinonique de la p.benzoquinone provoque une élévation de la fréquence $\nu_{C=O}$ de l'ordre de 5 cm^{-1}. Un second noyau benzénique ne produit aucun effet s'il est fixé en chaîne linéaire du même côté (anthraquinone-1,4), mais provoque par contre une élévation de 4 cm^{-1} s'il est fixé de l'autre côté (anthraquinone-9,10). L'accolement d'autres noyaux en chaîne droite sur cette dernière quinone ne produit que des variations de l'ordre des erreurs expérimentales. Ces remarques se traduisent sur le graphique par l'apparition de deux paliers.

La branche inférieure correspond aux quinones dont le noyau quinonique se trouve au bout de la chaîne de noyaux condensés et possède de ce fait une double liaison C — C pratiquement localisée (*cf.* Seconde partie) : ce sont les quinones « vraies » obtenues par l'accolement successif de noyaux benzéniques d'un même côté de la p.benzoquinone. Elles constituent, avec leurs dérivés substitués, la principale part de cette étude. La p.benzoquinone occupe une place un peu particulière, car elle est la seule à posséder deux doubles liaisons C = C.

Pour les quinones correspondant à la branche supérieure du graphique, le noyau quinonique est en position médiane dans la chaîne linéaire de noyaux. Ces quinones « méso » ont des propriétés très différentes de celles des quinones vraies : nous reviendrons sur ce point dans la deuxième partie.



Relation entre les fréquences $\nu_{C=O}$ et le nombre de noyaux des p quinones polycycliques.

3° INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS SUR LES VIBRATEURS C = O

D'une manière assez générale, les halogènes conduisent à des bandes fines, alors que les autres substituants, surtout les groupements méthoxy donnent lieu à des bandes plus larges et arrondies.

Pour étudier la variation des fréquences $\nu_{c=o}$ sous l'influence des substituants, nous reprendrons la distinction en deux familles de symétrie.

A. — *Première famille :* L'influence des substituants sur la bande unique des composés de cette famille est nettement caractérisée et on retrouve la distinction habituelle en substituants électronégatifs et substituants électropositifs ([6, 12, 21]).

Les premiers, représentés par les halogènes, provoquent un déplacement des bandes vers les hautes fréquences, allant jusqu'à 24 cm^{-1} pour le chloranile en solution chloroformique. Inversement, les substituants électropositifs (CH_3, OH, OCH_3 ...) conduisent à un abaissement des fréquences.

Ces remarques confirment l'hypothèse du peu d'influence des masses des substituants, puisque des groupements de masses voisines, comme Cl et OCH_3 produisent des effets opposés.

B. — *Deuxième famille :* L'examen de l'influence des substituants sur la position des bandes est rendu plus délicat par les dédoublements observés : on obtient en effet des fréquences généralement situées de part et d'autre de la valeur attribuée au dérivé non substitué. Cependant, la moyenne arithmétique des deux fréquences varie dans le même sens que la fréquence unique $\nu_{c=o}$ des composés de la première famille.

Seules les quinones vraies substituées en 2 par un groupe méthyle et les dérivés trisubstitués de la p.benzoquinone présentent des bandes situées d'un même côté par rapport à celle du dérivé non substitué.

C. — *Conclusion :* Les modifications des fréquences $\nu_{c=o}$ des p.quinones substituées semblent liées principalement aux perturbations de l'état électronique des groupements carbonyle, la variation, sous l'influence des substituants, de la conjugaison des liaisons C = O entraînant une modification de la constante de force. Une telle explication a déjà été invoquée ([6, 12, 21]) et sert de base à la tentative d'interprétation quantitative qui sera exposée dans la seconde partie.

4° EFFET PRODUIT PAR LA DISPARITION DES DOUBLES LIAISONS QUINONIQUES DES QUINONES VRAIES

Nous verrons plus loin qu'on peut obtenir, en particulier avec les halogènes, des dérivés d'addition sur la double liaison quinonique.

Une étude comparative des composés d'addition homologues dans les séries de la naphtoquinone-1,4 et de l'anthraquinone-1,4 a été effectuée par spectroscopie infra-rouge. En plus de la confirmation de l'existence de tels dérivés comme intermédiaires dans les réactions des halogènes sur l'anthraquinone-1,4, cet examen nous a permis d'apprécier l'influence de la disparition de la double liaison quinonique sur les valeurs des fréquences caractéristiques des groupements carbonyle (tableau I-5).

En effet, par suite de la saturation de la double liaison, on obtient des composés qui sont des dicétones aromatiques ; dans la mesure où la notion de fréquence de groupe a un sens, on doit donc s'attendre à des fréquences dont les valeurs sont voisines de celle de l'acétophénone (1 692 cm^{-1} [13, 34]). Dans tous les cas, nous avons en effet trouvé des fréquences voisines de cette valeur et supérieures d'une quarantaine de cm^{-1} en moyenne à celles des quinones. Ces résultats sont par ailleurs confirmés par l'examen de deux dérivés époxy-2,3 de la naphtoquinone-1,4.

Les valeurs des fréquences obtenues, par comparaison avec celles des quinones correspondantes, permettent d'apprécier l'importance de la conjugaison produite par l'existence de la double liaison : bien que faible (*cf.* Seconde partie), cette conjugaison se traduit cependant par un effet notable sur la constante de force des liaisons carbonyle.

CHAPITRE III

VIBRATIONS DU SQUELETTE CARBONE DANS LA RÉGION DE 1 560 à 1 620 cm^{-1}

Tous les composés pour lesquels l'examen en solution de la région I a été possible présentent dans cette zone au moins une bande assez intense. Cette région, ainsi que nous l'avons déjà signalé, est susceptible de contenir les bandes de vibration provenant des doubles liaisons conjuguées avec un C = O ([30]) et celles produites par les vibrations des squelettes aromatiques ([31]).

1° P.BENZOQUINONES

Pour la p.benzoquinone elle-même, RANDALL et collaborateurs ([35]) ont attribué la bande observée à 1 593 cm^{-1} à l'état solide aux vibrations des doubles liaisons conjuguées avec les C = O. Il nous a paru légitime ([16, 17]) d'étendre cette attribution à toutes les p.benzoquinones pour les bandes situées aux environs de 1 600 cm^{-1}, région où l'on attend la fréquence $\nu_{c=c}$ lorsque la double liaison est conjuguée avec un C = O ([30]). Parallèlement, FIESER et collaborateurs parvenaient à la même conclusion ([33]). Nous remarquerons toutefois que cette vibration intéresse le squelette et peut, sans doute, être rapprochée de la vibration 14 du benzène ([36]) ; une telle vibration est susceptible d'être active pour toutes les p.benzoquinones étudiées, mais d'autres vibrations de squelette (analogues au doublet 8 *ab* du benzène par exemple [[37]]) peuvent le devenir également pour les quinones de moindre symétrie. Effectivement, des bandes supplémentaires apparaissent quelquefois dans cette région, dont nous n'avons toutefois pas fait l'étude systématique.

2° NAPHTOQUINONES-1,4

Ces quinones présentent très souvent dans cette région deux bandes d'intensités très voisines. L'attribution en est rendue délicate par la présence du noyau benzénique adjacent, susceptible de donner également lieu à l'apparition de bandes aux environs de 1 600 cm^{-1}. On peut toutefois remarquer que l'une des bandes subit seulement de très faibles variations de fréquences autour d'une valeur moyenne d'environ 1 595 cm^{-1}, et subsiste par ailleurs pour les dérivés d'addition, après disparition de la double liaison. L'autre bande, au contraire, semble disparaître dans les composés d'addition ; en outre, les substituants paraissent exercer sur elle une influence voisine de celle observée pour la bande de squelette de la p.benzoquinone. On peut penser, d'après ces remarques, que la première est due au noyau benzénique adjacent, et la seconde à la double liaison quinonique; il est cependant difficile de conclure, car cette double liaison ne constitue pas un vibrateur « extérieur » mais est comprise dans un squelette assez complexe et de symétrie faible.

3° ANTHRAQUINONES-1,4

La faible solubilité des produits n'a pas permis une analyse détaillée de la région avoisinant immédiatement 1 600 cm^{-1}. Il semble toutefois qu'on obtienne une bande de fréquence relativement constante aux environs de 1 595 cm^{-1}, qui se conserve dans les dérivés d'addition. On peut en outre remarquer que tous les composés de cette série présentent une bande très nette, remarquablement constante, à 1 620-1 621 cm^{-1}. Elle ne subit aucun changement après saturation de la double liaison et permet donc de caractériser l'ensemble naphtalénique adjacent au noyau quinonique.

CHAPITRE IV

PROBLÈME D'INTERPRÉTATION DES SPECTRES DE LA P.BENZOQUINONE ET DE LA 1-4 NAPHTOQUINONE

Seules ces deux quinones non substituées, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, présentent, dans la région des carbonyles, deux bandes intenses en solution, bien que leurs symétries ne permettent d'en prévoir qu'une (fig. I-1). Etant donné que, sur nos spectrogrammes, la présence des bandes de la vapeur d'eau atmosphérique rend parfois délicat l'établissement des courbes de transmission, un nouvel examen a été effectué à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER, modèle 21 C, double faisceau, muni d'un prisme de fluorure de calcium (*). Les courbes obtenues sont en tous points semblables aux précédentes.

La plupart des auteurs précédents ([11, 12, 21, 35]) et, tout récemment encore, FIESER et collaborateurs ([33]) ne donnent, dans la région des carbonyles, qu'une seule bande pour la p.benzoquinone. Cela est dû, ainsi que nous l'avons vérifié ([16]) à l'emploi du prisme de chlorure de sodium. Seuls Mlle JOSIEN et FUSON ont entrevu le dédoublement ([38]). Toutefois, COSGROVE et collaborateurs ([3]) ont indiqué deux bandes situées à 1 660 et 1 676 cm^{-1} pour la p.benzoquinone. Ces valeurs sont relativement voisines des nôtres et les auteurs cités n'ont fait, dans leur note très courte, aucun commentaire sur l'existence de ces deux bandes. Le dédoublement de la bande de la naphtoquinone-1,4 n'avait pas encore été signalé.

Nous avions proposé ([14]) d'attribuer la bande de fréquence inférieure aux vibrations des doubles liaisons dans le squelette. Mais l'analyse faite au chapitre précédent montre que de telles bandes ont des fréquences un peu inférieures. En outre, ainsi que nous l'avons vu, les considérations de symétrie ont suffi à justifier les dédoublements observés pour les

(*) Ces spectres ont pu être enregistrés grâce à l'obligeance de M. ROTH, du Commissariat à l'énergie atomique, à qui nous adressons nos bien vifs remerciements.

quinones substituées. L'existence de deux bandes pour la p.benzoquinone et la naphtoquinone-1,4 pose donc un problème particulier qui conduit à l'étude d'échantillons pris à des états physiques différents.

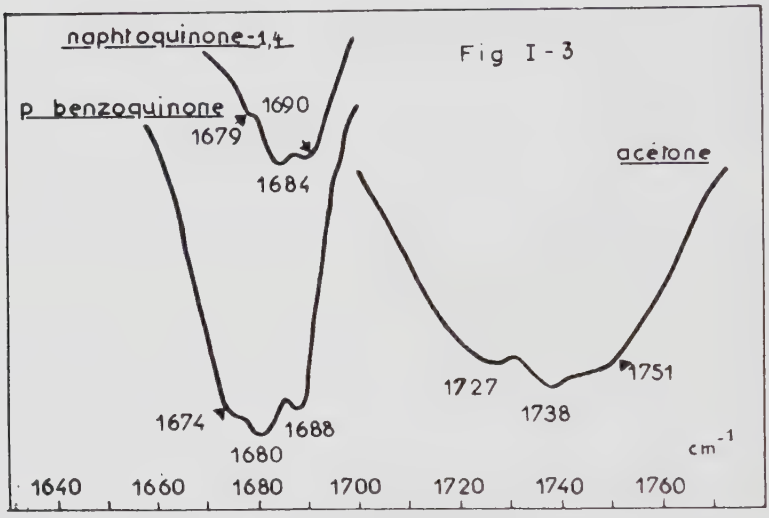


Fig. I-3. — **Etat gazeux : Forme des bandes de la p.benzoquinone de la naphtoquinone-1,4 et de l'acétone dans la région de 1 700 cm^{-1}.**

1° ÉTAT SOLIDE

L'examen des bandes très larges, à structure mal définie, n'apporte aucun élément intéressant le problème considéré.

2° ÉTAT GAZEUX

Pour la première fois, à notre connaissance, les bandes d'absorption $\nu_{c=o}$ de la p.benzoquinone et de la naphtoquinone-1,4 ont été enregistrées en phase vapeur ; la bande de l'acétone à l'état gazeux a été examinée de nouveau et les résultats sont en bon accord avec ceux de Bayliss ([39]). La figure I-3 donne la forme des bandes observées et les valeurs des fréquences.

Les bandes des deux quinones ont l'aspect d'un contour PQR et sont analogues à celle de la vapeur d'acétone. Le calcul des enveloppes des bandes de rotation-vibration ([15]) indique que les branches P et R doivent être distantes d'environ 24 cm^{-1} pour l'acétone, 15 cm^{-1} pour la p.benzo-

quinone et 9 cm^{-1} pour la naphtoquinone-1,4. On peut voir sur la figure I-7 que les distances expérimentales (25, 14 et 11 cm^{-1}) sont très voisines des valeurs calculées. Pour chacune des deux quinones à l'état de vapeur, la structure observée se présente donc conformément aux prévisions de la théorie et s'interprète comme correspondant à une bande unique. Les dédoublements observés à l'état dissous apparaissent comme un phénomène propre aux solutions.

3° ÉTAT DISSOUS

Il est bien connu que, dans le passage de l'état gazeux à l'état dissous, la structure caractéristique de l'enveloppe des bandes de rotation-vibration disparaît pour faire place à des bandes simples, plus étroites, dont la forme est très proche des courbes de Lorentz ou des courbes d'erreur. « Il n'y a pas de théorie précise du phénomène, écrit Bayliss ([39]), mais il est certainement dû à la perte par le soluté de la libre rotation et à son remplacement par une libration thermique à l'intérieur de la « cage » du solvant. »

Le problème particulier posé par l'apparition d'une seconde bande lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état dissous conduit tout naturellement à une étude plus détaillée de l'influence du solvant : nous avons choisi pour cet examen deux solvants non polaires, le cyclohexane (liaisons à faible polarité) et le tétrachlorure de carbone (liaisons à forte polarité), un solvant polaire, le chloroforme, et un solvant connu pour donner des complexes avec la p.benzoquinone, le benzène ([40]). En outre, une série de solutions de p.benzoquinone dans le tétrachlorure de carbone, de concentrations allant de 1/10 à 1/10 000 mol./l, a été examinée dans des cellules d'épaisseur variant respectivement de 0,05 mm à 5 cm.

A. — Influence de la concentration.

Les différentes courbes d'absorption obtenues en faisant varier les concentrations, tout en maintenant constant le nombre de molécules sur le trajet du faisceau incident, sont pratiquement superposables. Aux concentrations envisagées, il n'y a donc pas d'interactions entre molécules de soluté.

B. — Influence de la nature du solvant.

a) *Forme des bandes :* L'influence de la nature du solvant se manifeste essentiellement par un effet sur les élongations maxima relatives des deux bandes, le cyclohexane seul donnant lieu à une très grande différence

d'intensités. Très net dans le cas de la p.benzoquinone, pour laquelle les deux bandes sont toujours bien résolues (*fig.* I-4), le phénomène subsiste pour la naphtoquinone-1,4, bien que moins facile à analyser par suite du recouvrement partiel des deux bandes.

b) *Position des bandes :* Il est commode de comparer les fréquences obtenues en solution avec les fréquences à l'état gazeux ([41]).

La bande de fréquence supérieure correspond à un abaissement de 6 cm^{-1} dans le cyclohexane, et de 10 cm^{-1} dans les trois autres solvants, tant pour la p.benzoquinone que pour la naphtoquinone-1,4. Il faut peut-être rapprocher ces résultats des effets de solvant étudiés sur le vibrateur C = O des cétones ([39, 41]) ; mais les abaissements sont plus faibles et les trois derniers solvants conduisent à des valeurs pratiquement identiques.

Les abaissements correspondant à la bande de fréquence inférieure sont d'une vingtaine de cm^{-1} pour les deux quinones. Les quatre solvants utilisés ont sensiblement la même influence sur la position de cette bande, et leur effet propre se limite aux variations d'intensité.

c) *Intensités des bandes :* Peu d'études d'influence des solvants sur les intensités des bandes d'absorption infra-rouge ont été publiées. Récemment, Bayliss et collaborateurs ([39]) ont examiné cette question, dans le cas des vibrateurs C = O des cétones et CH du chloroforme. Ils indiquent qu'aucune relation simple n'existe entre les intensités calculées par la méthode de Ramsay ([42]) et les constantes diélectriques ou les indices de réfraction des solvants ; seule une corrélation entre les variations de fréquences et les intensités a pu être mise en évidence.

Pour analyser l'effet du solvant sur les intensités des bandes des quinones, nous avons employé une méthode approchée : Ramsay ([42]) a défini l'intensité apparente d'une bande d'absorption infra-rouge d'un composé en solution comme étant l'aire $B = \frac{1}{c.l} \int \log (T_o/T)_\nu \, d\nu$, expression dans laquelle T_o et T sont respectivement les élongations, à la fréquence ν, observées respectivement pour le solvant pur et pour la solution, c la concentration et l l'épaisseur de la cellule. Dans les conditions où nous avons opéré (solutions de concentrations identiques et cellule unique) le produit $c.l$ est constant et l'on peut atteindre le rapport des intensités apparentes en comparant les aires $B' = \int \log (T_o/T)_\nu \, d\nu$. Les courbes donnant $\log (T_o/T)$ en fonction des fréquences ont été tracées à la même échelle et les surfaces comparées par pesée. Ces mesures ont été effectuées sur la p.benzoquinone et sur ses dérivés dichlorés en 2,5 et 2,6, choisis pour représenter chacune des deux familles de symétrie définies plus haut. Pour chaque soluté, l'aire totale des bandes obtenues dans le

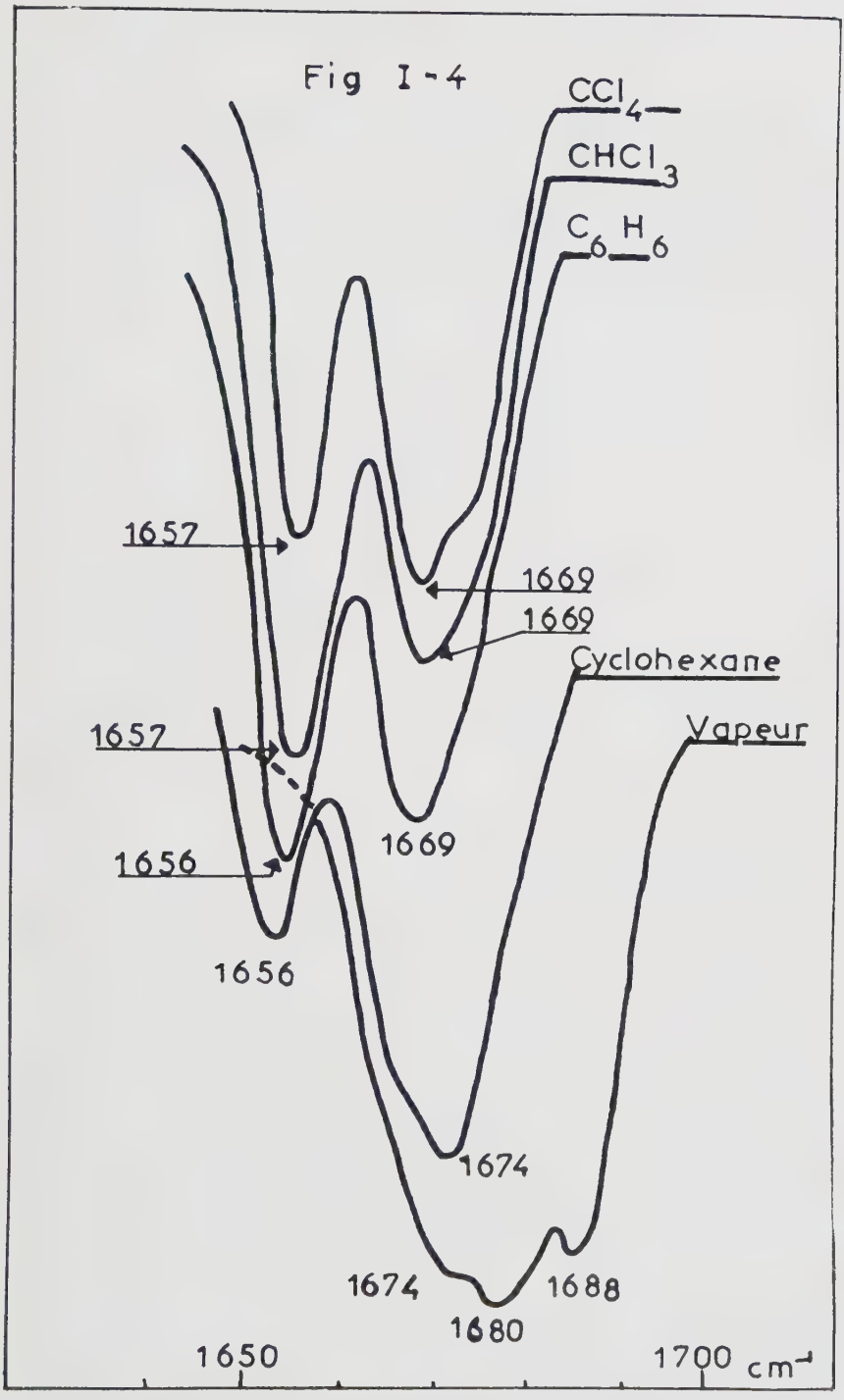


Fig. I-4. — **Influence du solvant sur le spectre de la p.benzoquinone dans la région des vibrations** $\nu_{C=O}$.

cyclohexane a été prise comme unité de référence ; les résultats sont rassemblés dans le tableau I-7.

TABLEAU I-7

INFLUENCE DU SOLVANT SUR L'INTENSITÉ DES BANDES

Quinones	Solvant	$\frac{B'}{B'_{cyclohex.}}$ pour la somme des deux bandes	$\frac{B'}{B'_{cyclohex.}}$ pour chaque bande	
P.benzoquinone	cyclohexane	1		
	CCl_4	0,99	Recouvrement partiel	
	$CHCl_3$	1,05		
	C_6H_6	0,84		
Dichloro-2,5 p.benzoquinone (1)	cyclohexane	1		
	CCl_4	2,18		
	$CHCl_3$	2,39		
	C_6H_6	1,90		
			1re bande	2e bande
Dichloro-2,6 p.benzoquinone	cyclohexane	1	0,52	0,48
	CCl_4	1,13	0,65	0,46
	$CHCl_3$	1,25	0,75	0,50
	C_6H_6	1,08	0,56	0,52

Il ne semble pas, compte tenu des approximations faites (utilisation des intensités apparentes, absence de correction d'ailes [42]) qu'on puisse attribuer une signification aux petites variations de la valeur du rapport $B'/B'_{cyclohex.}$ pour chacune des trois quinones étudiées. Les intensités totales paraissent au contraire pratiquement indépendantes de la nature du solvant. Par contre, la p.benzoquinone et la dichloro-2,6 p.benzoquinone, qui possèdent chacune deux bandes, présentent une nette différence de comportement si l'on considère ces bandes individuellement : la figure I-4 permet de constater qualitativement, en passant d'un solvant à l'autre (dans l'ordre : cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène, chloroforme), une diminution de l'intensité de la bande de fréquence supérieure, et une augmentation pour l'autre bande ; un tel effet de « balancement » des intensités n'apparaît pas pour les deux bandes de la dichloro-2,6 p.benzoquinone (tableau I-7).

(1) La concentration employée pour toutes ces mesures (1/100 mol./l) correspond à la limite de solubilité de la dichloro-2,5 p.benzoquinone dans le cyclohexane, d'où une incertitude pour la valeur correspondant à ce solvant.

4° ÉTAT ACTUEL DU PROBLÈME

Il est difficile d'interpréter le phénomène sur les bases de ces premiers résultats, mais il semble possible de formuler quelques remarques.

A. — Les vibrateurs C = O semblent responsables des deux bandes observées.

Les analyses précédentes ont conduit à écarter l'hypothèse d'une vibration du squelette vers 1 650 cm^{-1} ([14]). Des harmoniques ou des combinaisons semblent peu susceptibles de donner lieu à des bandes aussi intenses. Une résonance de Fermi les justifierait peut-être mais elle expliquerait difficilement le balancement progressif des intensités individuelles des deux bandes (*fig.* I-8).

Cette variation progressive des intensités incite à penser qu'il s'agit d'un phénomène de solvatation, car aucune des suggestions précédentes ne peut justifier la différence considérable qui existe entre les spectres des solutions cyclohexanique et chloroformique. En outre, la « conservation » des intensités totales pour les deux quinones substituées comme pour la p.benzoquinone paraît indiquer que les deux bandes de cette dernière proviennent toutes deux des vibrations des carbonyles.

B. — L'action du solvant parait déterminante.

Les deux bandes de la dichloro-2,6 p.benzoquinone s'expliquant par la rupture de la symétrie entre les deux carbonyles, on pourrait penser que l'état dissous s'accompagne d'une rupture de la symétrie de ces deux molécules ; il n'y aurait qu'une seule bande à l'état gazeux alors que deux bandes apparaîtraient en solution.

Cependant, des mesures de polarisation électrique ([43 à 46]) ont montré que la p.benzoquinone et certains de ses dérivés substitués symétriques ne possèdent pas de moment dipolaire permanent : la différence entre la polarisation totale et la polarisation électronique est sensiblement la même à l'état gazeux et à l'état dissous et a été expliquée par une polarisation atomique exceptionnellement élevée. Les molécules paraissent donc conserver leur symétrie à l'état dissous. Il faut toutefois remarquer que la spectroscopie infra-rouge est une méthode bien plus sensible que la mesure des moments dipolaires pour la détection de complexes de solvatation.

Bien qu'il soit difficile d'en préciser le mécanisme, il semble donc qu'il faille attribuer les phénomènes observés à des interactions soluté-solvant ;

le benzène est d'ailleurs connu pour donner de semblables interactions avec la p.benzoquinone ([40]). L'existence de tels complexes pourrait peut-être se concevoir dans le cadre de la théorie générale de MULLIKEN ([47, 48]). Cette dernière expliquerait le comportement du tétrachlorure de carbone qui paraît à première vue surprenant ; MULLIKEN le classe en effet, tout comme le benzène et le chloroforme, dans la catégorie des donneurs, les quinones étant des accepteurs. Le cyclohexane paraît seul exempt de possibilités d'interactions ; il ne donne d'ailleurs expérimentalement qu'une bande très faible pour la fréquence inférieure. Les fréquences 1 669 et 1 674 cm^{-1} caractériseraient donc la p.benzoquinone et la naphtoquinone-1,4 en solution et les fréquences 1 656 et 1 664 cm^{-1} pourraient correspondre à des molécules complexées.

Mais, pour séduisante qu'elle soit, cette hypothèse ne permet cependant pas de justifier le cas privilégié de la p.benzoquinone et de la naphtoquinone-1,4 parmi toutes les quinones étudiées et n'explique pas l'absence de variation des fréquences. Peut-être faudrait-il rapprocher les résultats obtenus ici de ceux concernant la cyclopentanone ; en solution, cette cétone donne également deux bandes $\nu_{C=O}$, dont les intensités subissent un « balancement » analogue suivant la nature du solvant, sans qu'une interprétation définitive du phénomène ait encore été formulée ([49]).

Le problème ne peut donc pas être considéré comme résolu. L'étude de l'influence de la température sur l'existence des deux bandes de ces deux quinones non substituées en solution et l'examen d'un plus grand nombre de solvants permettraient peut-être de préciser ces premières remarques. Il serait également souhaitable de reprendre les mesures d'intensité avec plus de précision.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES P.QUINONES PAR LA MÉTHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES L.C.A.O.

INTRODUCTION

Durant ces dernières années, une technique nouvelle est apparue, basée sur l'emploi de la mécanique ondulatoire : la chimie théorique. « Il est bien établi aujourd'hui que les méthodes de la mécanique ondulatoire offrent un moyen extrêmement puissant pour l'élucidation de la structure fine, « structure électronique » des molécules. Une science nouvelle, la chimie théorique, s'est fondée et a vite connu un développement important, science dont l'objet consiste justement en une étude approfondie de la structure moléculaire à l'aide de ces méthodes », écrivent à son sujet Mme A. PULLMAN et B. PULLMAN dans l'introduction d'un de leurs récents ouvrages ([51]).

Cette science apporte, en permettant de dépasser le stade des formules classiques à traits de valence, une meilleure connaissance de la structure moléculaire, principalement dans le domaine des molécules à liaisons multiples conjuguées. Elle conduit en général à des interprétations satisfaisantes des propriétés physico-chimiques et des réactivités des espèces chimiques. L'ouvrage de B. PULLMAN et Mme A. PULLMAN : *Les Théories électroniques de la chimie organique* ([52]) illustre, par de très nombreux exemples, les possibilités de cette technique.

Dans le cadre général des études de structure entreprises ici sur les p.quinones, la chimie théorique était donc susceptible de donner une contribution importante.

On trouve dans la littérature un certain nombre de recherches théoriques concernant des quinones ([53 à 68]). Ces travaux, dus principalement à COULSON, PULLMAN, EVANS et leurs divers collaborateurs, ont été effectués en relation avec diverses propriétés (énergies de résonance, potentiels d'oxydo-réduction, longueurs des liaisons, anisotropie diamagnétique). En outre, PAOLONI ([63]), sous la direction de M. PULLMAN, a récemment publié une importante tentative d'interprétation des propriétés chimiques des p.benzoquinones, sur laquelle nous reviendrons.

Au cours d'une analyse de la relation entre les fréquences infra-rouge et les indices de structure déterminés par la chimie théorique, BERTHIER, PULLMAN et Mlle PONTIS ([64]) ont examiné quelques quinones parmi un ensemble de molécules conjuguées. L'accord entre théorie et expérience

obtenu par ces auteurs nous a incité à effectuer l'étude d'une série de *p*.quinones polycycliques linéaires, afin d'essayer de rendre compte des variations des fréquences $\nu_{C=O}$ d'un ensemble de corps plus restreint, mais plus homogène dans ses propriétés.

Nous avons tout d'abord étudié la structure électronique des p.quinones polycycliques non substituées par la méthode des orbitales moléculaires L. C. A. O., méthode utilisée précédemment par la plupart des auteurs cités. Les résultats obtenus servent de base à toute l'analyse théorique. Ils permettent tout d'abord d'interpréter les données expérimentales infra-rouge et d'estimer, par une méthode d'approximation, les modifications de la structure électronique sous l'influence des substituants. Par ailleurs, l'examen des propriétés d'oxydo-réduction a été repris et l'étude théorique rend compte des relations entre potentiels d'oxydo-réduction et fréquences $\nu_{C=O}$ des quinones ([11, 12]). Enfin, l'ensemble des diagrammes moléculaires obtenus est susceptible de traduire d'une manière satisfaisante la plupart des propriétés chimiques des p.quinones ; en particulier, l'influence de la place du noyau quinonique dans la chaîne des noyaux accolés est de nouveau mise en relief.

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES P.QUINONES NON SUBSTITUÉES

Les calculs ont été effectués dans l'approximation classique de la méthode L. C. A. O. Les généralités sur la méthode et les détails d'application sont exposés dans l'ouvrage de B. et Mme A. PULLMAN : *Les Théories électroniques de la chimie organique* ([52]).

1° CHOIX DES PARAMÈTRES

Pour les dérivés qui, comme les quinones, contiennent des hétéroatomes, l'existence de ces derniers est traduite par l'introduction de paramètres les caractérisant ([52]). On exprime généralement ces paramètres en fonction de l'intégrale d'échange β_{cc} d'une liaison carbone-carbone :

$$\alpha_o = \alpha_c + \delta_o \beta_{cc}\,;\ \beta_{c=o} = \eta_{c=o}\ \beta_{cc}$$

Divers paramètres ont été précédemment utilisés pour le groupement carbonyle : COULSON, pour quelques aldéhydes conjugués et quelques quinones, a pris $\delta_o = 2$, $\eta_{c=o} = 2$ ([56]). Plus récemment, BONINO et SCROCCO ([69]), puis BERTHIER, PULLMAN et Mlle PONTIS ([64]) ont utilisé les valeurs $\delta_o = 1{,}2$ et $\eta_{c=o} = 2$. Ces derniers font une revue critique des difficultés auxquelles se heurte le choix des paramètres concernant le groupement carbonyle ; comme il s'agit d'ailleurs, dans les résultats, de valeurs relatives, le problème des paramètres est moins important qu'il ne paraît à première vue.

Tout comme les auteurs précédents, nous n'avons pas introduit dans les calculs les intégrales de recouvrement nécessaires pour la correction habituelle de non-orthogonalité des orbitales atomiques. Cette introduction compliquerait les calculs sans apporter, très vraisemblablement, de modifications importantes aux valeurs relatives des diverses grandeurs.

Nous avons utilisé successivement deux approximations dans cette étude.

A. — Approximation I

Dans cette première approximation, nous avons repris les paramètres précédemment employés par Bonino et Scrocco et par Berthier, Pullman et Mlle Pontis pour le groupement carbonyle. Les divers carbones ont été affectés de la même intégrale coulombienne α_c et toutes les intégrales d'échange β_{cc} ont été considérées comme égales.

Les diagrammes moléculaires obtenus pour les p.benzo-, naphto-1,4, anthra-1,4, anthra-9,10, naphtacène-5,12 et pentacène-6,13 quinones ont déjà été publiés ([14]) et nous ne les redonnerons pas dans ce travail. Les diagrammes concernant la p.benzoquinone et l'anthraquinone-9,10 sont identiques à ceux calculés indépendamment de nous par Berthier, Pullman et Mlle Pontis (*).

Les indices de structure obtenus dans cette approximation ([14]) mettent en évidence, pour les quinones vraies, des doubles liaisons C = C fortement localisées, dont l'existence rend insuffisante l'approximation qui consiste à considérer comme équivalentes les diverses liaisons carbone-carbone.

B. — Approximation II

En plus de la remarque précédente, les diverses mesures des longueurs de liaison de la p.benzoquinone, si elles diffèrent en ce qui concerne le groupement carbonyle, s'accordent sur la valeur 1,50 Å pour les liaisons contiguës aux carbonyles, et la valeur 1,32 Å pour les deux autres liaisons carbone-carbone ([70, 17, 72]). Les premières sont donc très proches d'une simple liaison, alors que les dernières sont pratiquement doubles.

Nous avons tenu compte de cette différence en introduisant pour les liaisons contiguës aux carbonyles un nouveau paramètre η' défini par $\beta_{c\text{-}c} = \eta' \beta_{c=c}$. La valeur de η' a été fixée approximativement à 0,6 à partir de la courbe reliant $\beta_{c=c}$ à la longueur des liaisons publiée par B. et Mme A. Pullman ([73]). Cette valeur est d'ailleurs très proche de celle utilisée par Bonino et Rolla ([54]) dans un calcul précédent sur la p.benzoquinone, où la différence entre liaisons C = O et liaisons C = C n'était cependant pas prise en considération.

Pour conserver une certaine simplicité aux calculs, nous avons assimilé à des liaisons C = C les liaisons des noyaux benzéniques adjacents au noyau quinonique. Cette approximation est toutefois moins grossière que l'approximation I. Comme dans cette dernière, nous avons utilisé

(*) Ces diagrammes nous ont été aimablement communiqués par leurs auteurs, préalablement à leur publication ([66]).

une valeur unique α_C pour toutes les intégrales coulombiennes des divers carbones.

Enfin, en ce qui concerne le groupement carbonyle, nous avons conservé pour δ_O la valeur précédente 1,2, et adopté pour $\gamma_{C=O}$ la valeur 1,6 proposée par DAINTON [74] et GEE [75]. Ce choix des paramètres n'est sans doute pas encore pleinement satisfaisant ; les valeurs des paramètres attribués aux carbonyles conservent toujours une grande part d'incertitude, étant donné le manque de critères précis d'appréciation de leur validité.

2° RACINES k_i DES ÉQUATIONS SÉCULAIRES ET COEFFICIENTS c_r^i DES ORBITALES ATOMIQUES

Les racines k_i du déterminant séculaire ont été calculées et classées par ordre croissant des valeurs [76]. Aux valeurs négatives de k_i correspondent les orbitales occupées, alors que les valeurs positives concernent les orbitales libres ; les coefficients c_r^i utilisés dans l'expression de l'orbitale moléculaire

$$\psi_i = \sum_r c_r^i \varphi_r$$

sont ensuite déterminés pour chaque valeur de k_i.

Les résultats relatifs aux six quinones non substituées déjà mentionnées sont rassemblés dans l'appendice I. Nous y avons adjoint ceux concernant le C = O isolé, déterminés à partir des mêmes paramètres.

3° ÉNERGIES DE RÉSONANCE

L'énergie de résonance $R = W_o - W_{loc}$ [52] représente le gain d'énergie dû à la délocalisation des électrons π ; elle traduit le fait que la molécule réelle est plus stable qu'elle ne le serait si elle était représentable par une formule classique. Les énergies de résonance des différentes quinones étudiées, exprimées en unités $\beta_{c=c}$, sont rassemblées dans le tableau II-1, ainsi que l'énergie « moyenne par électron π », c'est-à-dire la contribution moyenne de chaque électron π à l'énergie totale de résonance.

La valeur trouvée pour la p.benzoquinone, si $\beta_{c=c}$ a la valeur habituelle de 20 kcal./mol., correspond à une énergie de résonance de 11,5 kcal./mol., alors que la valeur expérimentale est de 16 kcal./mol. [79]. Elle est donc plus précise que la valeur 26 kcal./mol. obtenue avec les paramètres précédents.

TABLEAU II-1

ÉNERGIES DE RÉSONANCE DES P.QUINONES POLYCYCLIQUES

(Toutes les valeurs sont exprimées en unités β_{cc})

Quinone	Energie de résonance	Energie de résonance moyenne par électron π	Energie de résonance de l'hydrocarbure correspondant	Energie de résonance des quinones calculées par additivité
P.benzoquinone	0,575	0,072	2	—
Naphtoquinone-1,4	2,553	0,213	3,683	2,575
Anthraquinone-1,4	4,240	0,265	5,314	4,258
Anthraquinone-9,10 ...	4,529	0,283	5,314	4,575
Naphtacène-5,12 quinone	6,216	0,311	6,939	6,258
Pentacène-6,13 quinone.	7,902	0,322	8,544	7,941

Le gain de stabilité qui accompagne l'augmentation du nombre des noyaux se traduit par une élévation de l'énergie de résonance moyenne par électron π, et par des valeurs des énergies totales de résonance de plus en plus voisines de celle de l'hydrocarbure correspondant.

Les résultats obtenus confirment la règle d'additivité énoncée par EVANS, GRÉGERLEY et DE HEER ([58]) pour les énergies de résonance des quinones : la différence entre l'énergie de résonance d'une quinone et celle de l'hydrocarbure obtenu en supprimant le noyau quinonique est sensiblement constante pour la série des p.quinones polycycliques ; on peut également dire que l'accroissement d'énergie de résonance, lorsqu'on passe de la p.benzoquinone à la naphtoquinone-1,4, ou de la naphtoquinone-1,4 à l'anthraquinone-9,10, est très voisin de l'énergie de résonance du noyau benzénique, alors qu'il est sensiblement égal à l'énergie de résonance du noyau naphtalénique pour le passage de la p.benzoquinone à l'anthraquinone-1,4, ou de la naphtoquinone-1,4 à la naphtacène-5,12 quinone ([14]). Cela montre que la délocalisation due aux noyaux aromatiques adjacents joue un très grand rôle dans la stabilisation des quinones polycycliques. On peut donc ainsi très facilement déterminer des valeurs approchées des énergies de résonance des quinones, à partir de celle de l'une d'entre elles.

4° DIAGRAMMES MOLÉCULAIRES

La méthode des orbitales moléculaires L. C. A. O. permet le calcul des grandeurs de structure suivantes, à partir des coefficients c_r^i des fonctions d'onde atomiques utilisées pour l'expression des orbitales moléculaires : indices de charge $q_r = \sum_{i=0}^{n/2} 2\,(c_r^i)^2$; indices de liaison $p_{r-s} = \sum_{i=0}^{n/2} 2\,c_r^i\,c_s^i$; indices de valence libre $F_r = 1{,}732 - \sum_s p_{rs}$ ([52]).

Les diagrammes obtenus ont été, pour plus de clarté, scindés en trois figures :

Fig. II-1 : Charges.
Fig. II-2 : Indices de liaison.
Fig. II-3 : Indices de valence libre.

FIGURE II-1
charges

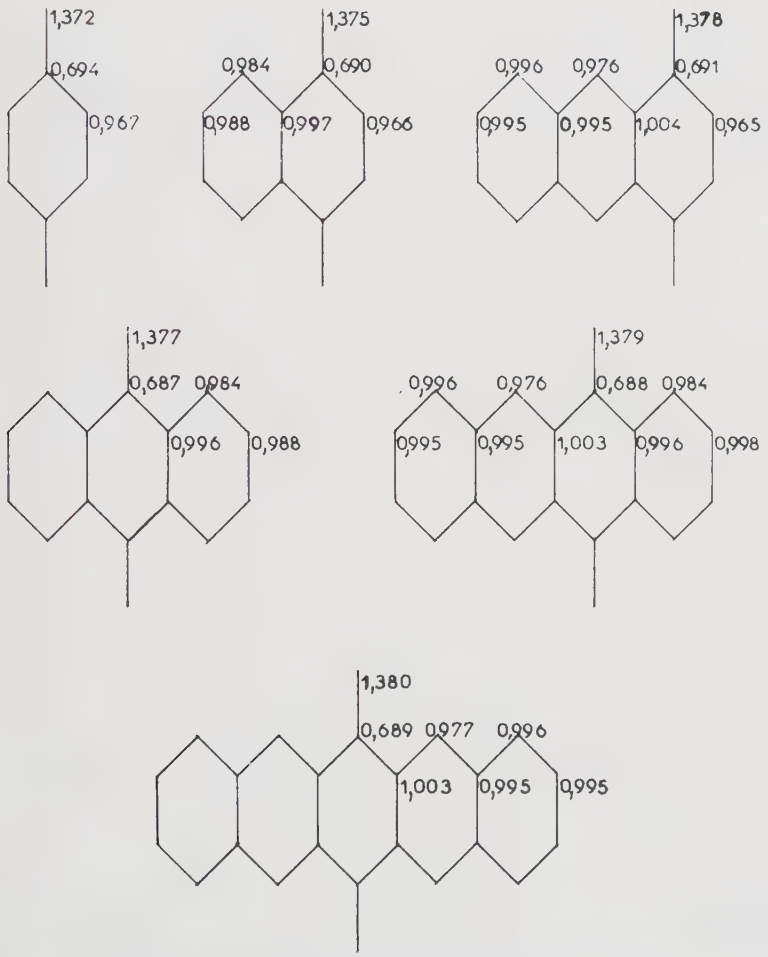


Fig. II-1. — **Charges des quinones polycycliques**

On peut voir sur la figure II-2 que les quinones vraies, p.quinones dont le noyau quinonique est au bout de la chaîne polycyclique, possèdent sur ce noyau une double liaison C = C très localisée (indices supérieurs à 0,9), la p.benzoquinone étant la seule à avoir deux semblables liaisons. Ces doubles liaisons disparaissent par accolement de noyaux benzéniques, ces derniers conservant leur caractère aromatique.

FIGURE II - 2
indices de liaison

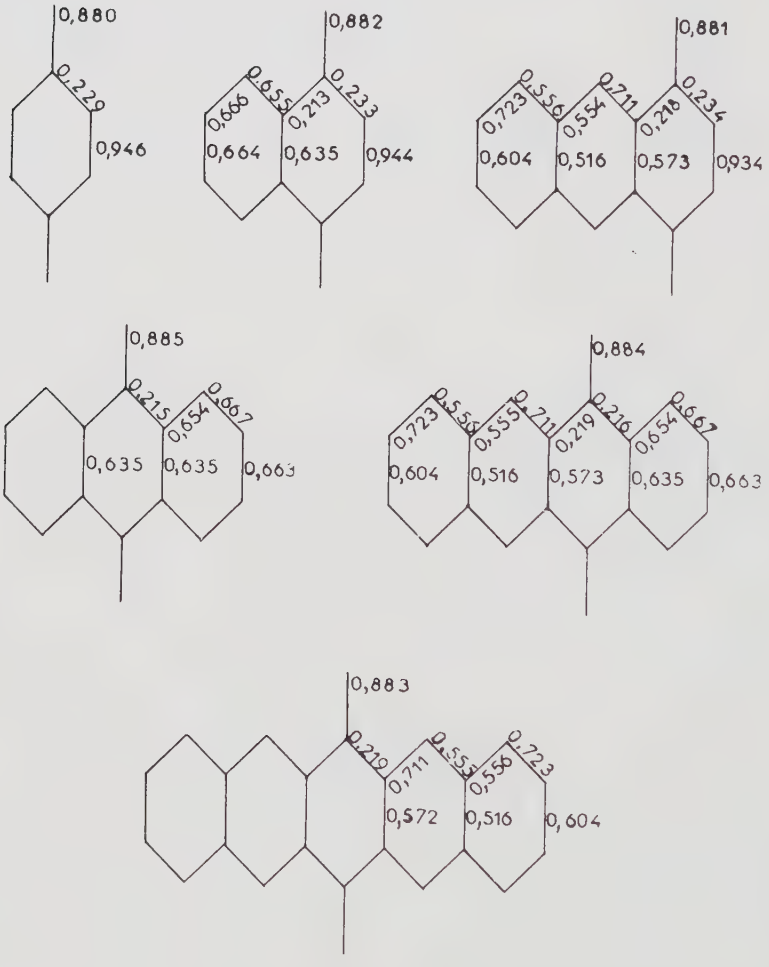


Fig. II-2. — **Indices de liaison des quinones polycycliques**

L'ensemble des diagrammes montre en effet que les indices de structure des noyaux adjacents, dans la naphtoquinone-1,4 et l'anthraquinone-9,10, sont très voisins de ceux du benzène lui-même ([174]) ; de même, l'anthraquinone-1,4 et pentacène-6,13 quinone possèdent respectivement un et deux ensembles très proches du naphtalène ([174]) ; enfin, la naphtacène-5,12 quinone présente un noyau benzénique et un noyau naphtalénique.

FIGURE II-3
Indice de valence libre

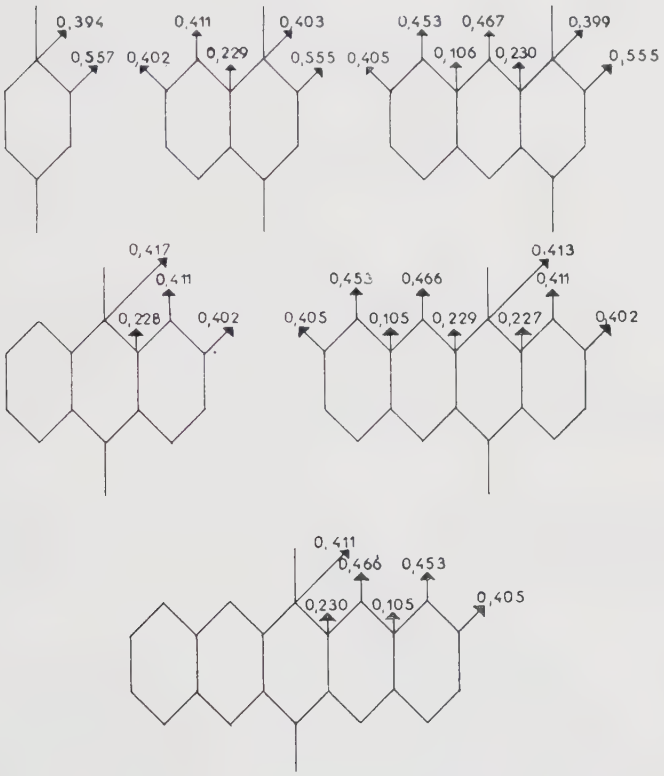


Fig. II-3. — **Indices de valence libre des quinones polycyliques**

Dans les quinones méso, il n'y a donc plus de noyau quinonique, mais des groupements carbonyles relativement isolés entre des noyaux aromatiques. Les quinones vraies possèdent, au contraire, un demi-noyau très voisin de la p.benzoquinone. Nous verrons plus loin que cette

différence, si elle n'entraîne que de petites variations pour la conjugaison des C = O relativement faible dans les deux cas, explique au contraire les comportements chimiques si dissemblables des deux séries.

5° POLARISABILITÉS

Au cours de l'étude qui va suivre, nous utiliserons fréquemment les diverses polarisabilités définies par COULSON et LONGUET-HIGGINS ([80, 81]) :

Polarisabilité de la liaison $r - s$ sous l'influence de l'atome t :

$$\pi_{r-s,\,t} = \frac{\delta p_{r-s}}{\delta \alpha_t}$$

Polarisabilité de l'atome r sous l'influence de la liaison $s - t$:

$$\pi_{r,\,s-t} = \frac{\delta q_r}{\delta \beta_{s-t}}$$

Polarisabilité mutuelle des liaisons $r - s$ et $t - u$:

$$\pi_{r-s,\,t-u} = \frac{\delta p_{r-s}}{\delta \beta_{t-u}}$$

Polarisabilité mutuelle des atomes r et s :

$$\pi_{r,\,s} = \frac{\delta p_r}{\delta \alpha_s}$$

Les diverses polarisabilités calculées sont rassemblées dans les trois tableaux II-2, II-3 et II-4.

TABLEAU II-2

POLARISABILITÉS DE LA P.BENZOQUINONE

(En unités $1/\beta$)

$r =$	1	2	3	4	5	6	7	8
$\pi_{r,\,2\ldots}$	0,006 18	0,495 30	0,454 24	0,005 26	0,000 54	0,003 26	0,014 32	−0,038 17
$\pi_{r,\,1-7}$	0,137 11	0,011 32	0,042 68	0,001 19	0,042 68	0,011 32	0,216 98	0,015 95
$s - t =$	1 - 2	2 - 3	3 - 4	4 - 5	5 - 6	6 - 1	1 - 7	4 - 8
$\pi_{s-t,\,2\ldots}$	0,033 50	0,014 12	0,080 26	0,007 16	0,001 35	0,000 34	0,005 66	0,021 34
$\pi_{s-t,\,1-7}$	0,089 07	0,019 27	0,010 20	0,010 20	0,019 27	0,089 07	0,116 84	0,006 31

TABLEAU II-3

POLARISABILITÉS DE LA NAPHTOQUINONE-1,4

(En unités $1/\beta$)

$r =$	1	2	3	4	5	6	7	8
$\pi_{r,\,2}\ldots$	0,006 80	0,494 88	- 0,451 22	0,008 90	- 0,001 05	0,000 18	0,001 00	0,000 16
$r =$	9	10	11	12				
$\pi_{r,\,2}\ldots$	- 0,000 68	- 0,000 10	0,013 75	- 0,039 11				
$s\ \ t -$	1 2	2 3	3 - 4	4 10	5 - 10	5 6	6 7	7 - 8
$\pi_{s-t,\,2}$	0,032 53	0,017 55	- 0,081 74	0,001 64	0,001 43	0,000 67	0,000 34	0,000 05
$s\ \ t -$	8 - 9	9 10	9 1	1 11	4 12			
$\pi_{s-t,\,2}$	0,000 12	- 0,000 30	- 0,000 20	- 0,005 22	0,022 52			
$\pi_{1-11,\,1-11}$	- 0,115 18		$\pi_{4-12,\,1-11}$		- 0.003 45			

TABLEAU II-4

VALEURS DE QUELQUES AUTOPOLARISABILITÉS DES P.QUINONES POLYCYCLIQUES

AUTOPOLARISABILITÉS DES SOMMETS SUBSTITUABLES

(En unités $1/\beta_{c=c}$)

P.benzoquinone	$\pi_{2,2} = 0{,}495\ 30$		
Naphtoquinone-1,4	$\pi_{2,2} = 0{,}494\ 87$	$\pi_{5,5} = 0{,}405\ 80$	$\pi_{6,6} = 0{,}401\ 52$
Anthraquinone-1,4	$\pi_{2,2} = 0{,}471\ 84$	$\pi_{5,5} = 0{,}443\ 01$	$\pi_{6,6} = 0{,}404\ 25$
	$\pi_{9,9} = 0{,}454\ 56$		
Anthraquinone-9,10	$\pi_{1,1} = 0{,}404\ 24$	$\pi_{2,2} = 0{,}401\ 51$	

AUTOPOLARISABILITÉS DES LIAISONS CARBONYLE

(En unités $1/\beta_{c=c}$)

P.benzoquinone	$\pi_{1-7,\,1-7} = 0{,}116\ 84$
Naphtoquinone-1,4	$\pi_{1-11,\,1-11} = 0{,}115\ 18$
Anthraquinone-1,4	$\pi_{1-15,\,1-15} = 0{,}118\ 12$
Anthraquinone-9,10	$\pi_{9-15,\,9-15} = 0{,}112\ 72$
Naphtacène-5,12 quinone	$\pi_{5-19,\,5-19} = 0{,}112\ 69$
Pentacène-6,13 quinone.....	$\pi_{6-23,\,6-23} = 0{,}114\ 04$

CHAPITRE II

INDICES DE LIAISON ET FRÉQUENCES ν_{C-O}

APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE P.QUINONES SUBSTITUÉES

1° GÉNÉRALITÉS

COULSON et LONGUET-HIGGINS ([83]) ont montré que les constantes de force des différentes liaisons d'un hydrocarbure non saturé étaient des fonctions simples des indices de liaison et des polarisabilités calculées par la méthode des orbitales moléculaires. Ils ont obtenu la relation :

$$(A) \quad k_{r-s} = \zeta p_{r-s} + \sigma (1 - p_{r-s}) + \left[\frac{\zeta\sigma (s - d)}{\zeta p_{r-s} + \sigma (1 - p_{r-s})} \right]^2 \frac{\pi_{r-s,\, r-s}}{2}$$

faisant dépendre la constante de force de vibration de valence entre les atomes r et s de l'indice de liaison p_{r-s} et l'autopolarisabilité $\pi_{r-s,\, r-s}$. ζ et d sont respectivement la constante de force et la longueur de la liaison double « pure » entre les atomes r et s ; σ et s désignent la constante de force et la longueur de la liaison simple.

La relation (A) a été appliquée par BERTHIER, PULLMAN et Mlle PONTIS ([64]) à l'étude du groupement carbonyle d'une série de composés comprenant quelques quinones. Dans une étude analogue, BONINO et SCROCCO ([69]) avaient précédemment utilisé la relation plus simple :

$$k_{r-s} = \zeta p_{r-s} + \sigma (1 - p_{r-s}),$$

ne tenant pas compte de l'autopolarisabilité.

L'utilisation de la relation (A) ne doit se faire qu'avec une certaine prudence et ne peut toujours constituer qu'une approximation. En effet, elle ne tient pas compte des influences et couplages mécaniques et ne

peut donc s'appliquer qu'à des vibrateurs pour lesquels ces actions sont faibles. En outre, COULSON et LONGUET-HIGGINS ([83]) montrent que des termes d'interaction dépendant des indices de liaison et des polarisabilités mutuelles des liaisons interviennent dans le calcul, ce qui diminue la validité de la notion de constante de force pour une liaison particulière. Si le vibrateur est constitué par une liaison dont la conjugaison avec le reste de la molécule est faible, les polarisabilités mutuelles sont petites et ces termes d'interaction peuvent devenir négligeables.

Les composés carbonylés en général et les quinones en particulier, paraissent cependant un des terrains les plus favorables à l'application de la relation (A). En effet, nous avons vu que le vibrateur carbonyle, vibrateur extérieur, est peu sensible aux influences mécaniques. Par ailleurs, les résultats du chapitre précédent montrent que la conjugaison des C = O avec le reste de la molécule est faible : les polarisabilités mutuelles des carbonyles et des autres liaisons de la molécule ont des valeurs numériques relativement petites (tableaux II-2 et II-3).

La conjugaison des carbonyles est donc suffisante pour que la constante de force soit sensible aux modifications de structure électronique, mais trop faible pour que les termes d'interaction prennent une influence perturbatrice. C'est ce qui explique, conjointement à la faible sensibilité du C = O aux effets mécaniques, que la relation (A) ait pu être appliquée avec succès par BERTHIER, PULLMAN et Mlle PONTIS à des composés carbonylés de structures diverses.

Nous allons successivement examiner l'utilisation de la relation (A) au cas des p.quinones non substituées et l'emploi d'une formule simplifiée pour analyser les phénomènes relatifs aux p.quinones vraies substituées.

2° APPLICATION DE LA RELATION (A) DANS LE CAS DES P.QUINONES NON SUBSTITUÉES

L'utilisation du paramètre δ_0 tenant compte de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène, entraîne un indice de liaison toujours inférieur à l'unité pour le carbonyle isolé. Il faut donc déterminer la constante ζ correspondant à l'indice de liaison unitaire, constante qui ne peut être tirée directement de l'expérience ([64]). Il est nécessaire pour cela de choisir un corps de référence, de calculer la constante de force de son groupement carbonyle et de la porter dans la relation (A) pour obtenir ζ, toutes les autres grandeurs étant connues.

BERTHIER, PULLMAN et Mlle PONTIS ([64]) ont choisi l'aldéhyde formique, dont la constante de force et la fréquence C = O sont connues d'après les travaux de SUTHERLAND et DENNISON ([84]). Nous avons pensé préfé-

rable, dans le cadre de cette étude, de prendre comme corps de référence un des composés de la série examinée.

Nous avions précédemment ([14]) utilisé la p.benzoquinone ; cette quinone donnant lieu, en solution, à un dédoublement de la bande $\nu_{c=o}$ (*cf.* Première partie, chap. IV), nous avons préféré la remplacer par l'anthraquinone-9,10 dont la bande $\nu_{c=o}$ est simple.

Dans la mesure où les couplages mécaniques du C = O sont suffisamment faibles, on peut écrire :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k/M} \quad \text{avec} \quad M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1 et m_2 étant respectivement les masses des atomes de carbone et d'oxygène. On peut alors calculer, à partir de la fréquence $\nu_{c=o}$ de l'anthraquinone-9,10 une valeur approchée de la constante de force : on trouve ainsi, pour $\nu_{c=o} = 1\,678\ cm^{-1}$, $k = 11{,}370.10^5$ dynes/cm. Portée dans la relation (A), cette valeur donne alors pour ζ $12{,}841.10^5$ dynes/cm.

On calcule ensuite, au moyen de la relation (A), les constantes de force des groupements carbonyle des quinones étudiées et on peut obtenir des valeurs approchées pour les fréquences à partir de l'expression $\frac{\nu}{\nu_{réf.}} = \sqrt{\frac{k}{k_{réf.}}}$. Seul le rapport des constantes de force présente un intérêt et il ne faut accorder aux valeurs numériques de k qu'une importance relative.

TABLEAU II-5

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE ET DES FRÉQUENCES DES P.QUINONES POLYCYCLIQUES

(Composé de référence anthraquinone-9,10)

Quinone	Indices de liaison $p_{C=O}$	Autopolarisabilité $\pi_{c=o,\ c=o}$ ($\times\ \beta_{c=c}$)	$k.10^{-5}$ dynes/cm	Fréquence calculée en cm^{-1}	Fréquence mesurée en cm^{-1}	Fréquences calculées par la form. approchée
P.benzoquinone	0,880 3	0,116 8	11,307	1 673	1 669	(1 669)
Naphtoquinone-1,4	0,882 3	0,115 2	11,335	1 675	1 674	(1 674)
Anthraquinone-1,4	0,880 5	0,118 1	11,310	1 673	1 674	1 670
Anthraquinone-9,10 ...	0,885 2	0,112 7	(11,370)	(1 678)	1 678	1 681
Naphtacène-5,12quinone	0,883 8	0,112 7	11,362	1 677	1 679	1 678
Pentacène-6,13 quinone.	0,882 6	0,114 0	11,348	1 676	1 680	1 675

Le tableau II-5 contient les résultats des calculs et permet la comparaison des fréquences « théoriques » avec les valeurs expérimentales ; l'accord est satisfaisant. Les fréquences calculées sont, comme précé-

demment ([14]), un peu moins étalées que les fréquences expérimentales, mais la divergence entre théorie et expérience apparue dans l'approximation I ([14]) se trouve très atténuée (*). Les paramètres utilisés dans l'approximation II conduisent donc à une meilleure représentation de la répartition électronique que ceux de l'approximation I.

Les valeurs 1 673 et 1 675 cm^{-1} calculées respectivement pour les fréquences $\nu_{c=o}$ de la p.benzoquinone et de la naphtoquinone-1,4 semblent confirmer l'attribution, proposée plus haut, des fréquences 1 669 et 1 674 cm^{-1} aux vibrations antisymétriques des carbonyles libres.

De la relation simplifiée de Bonino et Scrocco citée plus haut, on peut dériver l'expression :

$$\Delta \nu_{c=o} = C . \Delta p_{c=o}$$

Cette dernière forme, que nous allons utiliser pour l'étude des dérivés substitués, bien que moins rigoureuse que la relation (A), conduit cependant à des résultats acceptables, tout en étant d'un emploi plus facile. En effet, l'écart expérimental de 5 cm^{-1} observé entre les fréquences de la p.benzoquinone et de la naphtoquinone-1,4 correspond à une variation de 0,002 unités d'indice de liaison, ce qui permet d'estimer la constante C. Les valeurs ensuite calculées pour les autres quinones à partir de la relation simplifiée sont également portées dans le tableau II-5 ; on peut voir que l'accord est relativement satisfaisant.

3° APPLICATION AUX QUINONES VRAIES SUBSTITUÉES SUR LE NOYAU QUINONIQUE

L'emploi de la relation simplifiée définie ci-dessus permet de calculer rapidement, dans le cas des quinones substituées, des valeurs approchées des fréquences, si l'on connaît les indices de liaison du carbonyle.

Le calcul direct des diagrammes par la méthode des orbitales moléculaires est difficile : le choix des paramètres relatifs aux divers substituants comporte actuellement une très grande part d'incertitude et l'abaissement de la symétrie des molécules par l'introduction de substituants rend moins aisée la résolution des équations séculaires. Il est donc préférable d'utiliser, en première approximation, la méthode de perturbation de Coulson et Longuet-Higgins ([80 à 83]), déjà employée par

(*) Dans un récent article publié depuis la rédaction de ce travail, Mme Baudet, Berthier et Pullman (*J. Chim. Phys.*,1957, **54**, 282) ont montré que cette divergence entre théorie et expérience disparaissait si l'on tenait compte, dans les calculs, de l'inégalité entre les différents liaisons des noyaux aromatiques adjacentes.

PAOLONI ([63]) pour l'étude des réactivités de quelques p.benzoquinones substituées.

Une substitution sur l'atome r entraîne une modification $\delta\alpha_r$ de l'intégrale coulombienne de cet atome, à partir de laquelle on peut calculer, au moyen des polarisabilités atome-liaison, les perturbations apportées aux indices de liaison ([80, 81]). Dans les cas des polysubstitutions, nous admettrons, pour simplifier, que les effets s'ajoutent, sans tenir compte de l'influence des interactions entre substituants sur leur conjugaison avec la molécule initiale. Pour traduire l'effet stérique global dû à la proximité d'un substituant placé en ortho d'un des carbonyles, nous ferons intervenir, comme PAOLONI ([63]) une modification $\delta\beta_{c=o}$ de l'intégrale d'échange de ce carbonyle.

A. — ETUDE QUALITATIVE DANS LE CAS DE SUBSTITUANTS IDENTIQUES.

Si l'on substitue progressivement les sommets du noyau quinonique par le même groupement, les modifications subies par les indices de liaison des carbonyles ne dépendront que du paramètre $\delta\alpha_r$ affecté de

TABLEAU II-6

COEFFICIENTS DE $\delta\alpha_r$ ET DE $\delta\beta_{c=o}$ NÉCESSAIRES AU CALCUL DES INDICES DE LIAISON $p_{c=o}$ DES QUINONES VRAIES POLYSUBSTITUÉES IDENTIQUEMENT

Place des substituants	Coefficients de $\delta\alpha_r$ (en unités $1/\beta_{c=c}$)		Coefficients de $\delta\beta_{c=o}$ (en unités $1/\beta_{c=c}$)	
	P.Benzoquinone			
	Liaison 1,7	Liaison 4,8	Liaison 1,7	Liaison 4,8
-2	- 0,005 7	0,021 3	0,116 8	- 0,006 3
-2,3.....	0,015 6	0,015 6	0,110 5	0,110 5
-2,5.....	0,015 6	0,015 6	0,110 5	0,110 5
-2,6.....	- 0,011 4	0,042 6	0,233 6	- 0,012 6
-2,3,5	0,036 9	0,009 9	0,104 2	0,227 3
-2,3,5,6	0,031 2	0,031 2	0,221 0	0,221 0
	Naphtoquinone-1,4			
	Liaison 1,11	Liaison 4,12	Liaison 1,11	Liaison 4,12
-2	- 0,005 2	0,022 5	0,115 2	- 0,003 4
-2,3.....	0,016 8	0,016 8	0,111 8	0,111 8

coefficients déterminés à partir des polarisabilités atome-liaison, en négligeant pour l'instant l'effet ortho. Le simple examen de ces coefficients de $\delta\alpha_r$ pour les divers cas possibles de polysubstitutions identiques (tableau II-6) permet de rendre compte de la plupart des résultats expérimentaux concernant les p.benzoquinones et naphtoquinones-1,4.

Les relations de symétrie sont respectées ; les composés qui possèdent un centre ou un axe de symétrie entre les deux carbonyles et ne présentent qu'une seule bande $\nu_{c=o}$ doivent avoir des indices de liaison C = O identiques ; les coefficients de $\delta\alpha_r$ relatifs à chacun des deux C = O sont effectivement égaux.

Dans le cas d'une monosubstitution, on obtient deux coefficients de signes opposés. L'indice de liaison de l'un des C = O augmente donc, alors que l'autre diminue. On arrive également à la même conclusion pour les dérivés disubstitués-2,6 de la p.benzoquinone. Or, les dérivés monosubstitués des trois quinones vraies et les dérivés disubstitués-2,6 de la p.benzoquinone présentent deux bandes dont les fréquences encadrent la valeur attribuée au dérivé non substitué (*cf.* p. 30).

Pour les dérivés trisubstitués, au contraire, les coefficients de $\delta\alpha_r$ ont le même signe ; les deux indices de liaison varient donc dans le même sens. Ce résultat est confirmé par les valeurs des fréquences obtenues pour la trichloro-2,3,5 p.benzoquinone, qui sont toutes deux supérieures à celle de la p.benzoquinone. De même, la triméthyl-2,3,5 p.benzoquinone étudiée par FIESER et collaborateurs ([33]) possède deux bandes de fréquences inférieures à celle du dérivé non substitué.

L'étude théorique des anthraquinones-1,4 substituées sur le noyau quinonique n'a pas été effectuée ; en effet, les calculs des polarisabilités deviennent d'autant plus longs et compliqués que la molécule possède un plus grand nombre d'atomes. Il n'a donc pas paru nécessaire de les entreprendre, alors que la similitude des grandeurs de structure des noyaux quinoniques de l'anthraquinone-1,4 et de la naphtoquinone-1,4, conjointement à la grande ressemblance des résultats expérimentaux infrarouge, permet de conclure avec une certaine vraisemblance que les conclusions ci-dessus peuvent être étendues au cas de l'anthraquinone-1,4.

Les premiers résultats théoriques concernant la naphtoquinone-1,4 et l'anthraquinone-9,10 substituées sur les noyaux benzéniques adjacents sont encourageants ([85]). On peut en déduire que les substituants auront, dans ces dérivés, une influence nettement plus faible : les déplacements de fréquences seront plus petits, et les séparations moins aisées à observer. Ces premières conclusions sont confirmées par les résultats de FLETT ([6]) et de Mlle JOSIEN et FUSON ([11, 12]), qui ont effectivement observé des variations de fréquences plus petites lorsque les substituants sont sur les noyaux benzéniques adjacents que lorsqu'ils sont situés sur le noyau quinonique.

Les conclusions qualitatives tirées de l'étude théorique sont donc, malgré les approximations faites, remarquablement confirmées par les résultats expérimentaux ; cet accord incite à passer au stade quantitatif, en déterminant empiriquement des paramètres de perturbation caractéristiques des divers substituants, au moyen desquels on pourra ensuite calculer les indices de liaison, et par voie de conséquence, les fréquences $\nu_{c=o}$.

B. — Détermination de paramètres caractéristiques des substituants Calcul des fréquences $\nu_{c=o}$ des quinones vraies substituées.

a) *Méthode utilisée :*

Nous avons vu (p. 60) que la relation simplifiée de Bonino et Scrocco conduisait à l'expression $\Delta\nu_{c=o} = C.\Delta p_{c=o}$ où la constante C correspond à une variation de fréquence de 5 cm^{-1} pour une modification de l'indice de liaison de 0,002 unités. Par ailleurs, l'étude qualitative précédente repose sur la possibilité d'exprimer la variation d'indice de liaison, pour des substituants identiques, en fonction du paramètre $\delta\alpha_r$:

$$\Delta p_{c=o} = (\sum_r \pi_{c=o,\ r})\ \delta\alpha_r$$

On peut donc, à partir des modifications de fréquences observées pour un ou deux dérivés, déterminer $\Delta p_{c=o}$, puis $\delta\alpha_r$ au moyen des coefficients du tableau II-6.

Pour les dérivés substitués en -2 et -2,6, les bandes se situent de part et d'autre de celle du dérivé non substitué ; le coefficient de $\delta\alpha_r$ étant plus faible, en valeur absolue, pour le carbonyle voisin du substituant que pour le carbonyle éloigné, on doit s'attendre à des $\Delta\nu_{c=o}$ inégaux.

Le plus souvent, cette dissymétrie n'est pas respectée ; le carbonyle proche du substituant paraît plus affecté que ne le laisseraient prévoir les coefficients du tableau II-6. Pour en tenir compte, nous ferons intervenir, comme Paoloni, une modification $\delta\beta_{c=o}$ de l'intégrale d'échange du carbonyle voisin. Cette nouvelle perturbation permet, par sa répercussion sur les indices de liaison des carbonyles, de corriger la divergence entre théorie et expérience.

b) *Paramètres ainsi déterminés :*

Les polarisabilités et les coefficients qui en découlent étant exprimés en unités $1/\beta_{c=c}$, les valeurs numériques attribuées aux paramètres seront en unités $\beta_{c=c}$.

α) *Dérivés halogénés.* — Les halogènes provoquent une élévation des fréquences $\nu_{c=o}$ des quinones, ce qui se traduit par une valeur numérique positive de $\delta\alpha_r$. De plus, la position des bandes ν_{c-o} des halogéno-2 quinones par rapport à celle du dérivé non substitué nécessite l'emploi d'une modification $\delta\beta_{c-o}$ négative.

Le brome produit, dans la série de la p.benzoquinone, des variations de fréquence ν_{c-o} plus faibles et sera donc caractérisé par des valeurs numériques inférieures à celles attribuées au chlore.

A partir des valeurs expérimentales des fréquences, les paramètres suivants ont été choisis :

En utilisant les chloro-2 et dichloro-2,6 p.benzoquinones, on caractérise Cl par $\delta\alpha_r = 0{,}3\ \beta_{c=c}$ et $\delta\beta_{c=o} = -0{,}004\ \beta_{c-c}$; on obtient de la même manière, pour Br, $\beta\alpha_r = 0{,}2\ \beta_{c=c}$ et $\delta\beta_{c-o} = -0{,}002\ \beta_{cc}$ au moyen des fréquences des bromo-2 et dibromo-2,5 p.benzoquinones.

β) *Méthyl et Méthoxy substitués.* — Les groupements CH_3 et OCH_3 provoquent un abaissement des fréquences $\nu_{c=o}$ (*cf.* p. 30), et seront donc caractérisés par des valeurs numériques négatives de $\delta\alpha_r$. Par ailleurs, la méthyl-2 p.benzoquinone ne présente qu'une bande large, non résolue ; on peut penser qu'il s'agit de deux bandes très voisines, ce qui nécessiterait, pour être exprimé correctement, l'emploi d'un paramètre $\delta\beta_{c=o}$ également négatif. La présence, dans la méthyl-2 naphtoquinone-1,4, de deux bandes de fréquences inférieures à celle du dérivé non substitué, paraît justifier ce point de vue. Au contraire, le très grand écart observé entre les fréquences $\nu_{c=o}$ de la diméthoxy-2,6 p.benzoquinone ne peut être traduit que par l'utilisation d'une valeur numérique positive pour $\delta\beta_{c=o}$.

Deux groupes de valeurs numériques paraissent capables de conduire à des résultats satisfaisants pour le groupement méthyle. Ce sont :

(1) $\qquad \delta\alpha_r = -0{,}1\ \beta_{c=c}, \qquad \delta\beta_{c=o} = -0{,}035\ \beta_{c=c}$

et

(2) $\qquad \delta\alpha_r = -0{,}2\ \beta_{c-c}, \qquad \delta\beta_{c=o} = -0{,}01\ \beta_{c\ \ c}$

Les résultats expérimentaux concernant les méthyl-2 halogéno-x quinones permettent cependant d'effectuer un choix. Les deux fréquences $\nu_{c=o}$ de ces composés sont plus rapprochées que celles du dérivé halogéné non méthylé correspondant (*cf.* tableaux I-1 et I-2) ; le groupe de valeurs (1) est seul capable de traduire correctement ce phénomène et nous le préférerons donc au groupe (2).

Dans le cas de OCH_3, nous ne possédons de valeurs expérimentales certaines, dans la série de la p.benzoquinone, que celles relatives aux dérivés diméthoxy-2,5 et -2,6. Le choix des paramètres susceptibles de

rendre compte des fréquences de ces deux composés s'est révélé assez délicat. Après quelques tâtonnements, il semble que les valeurs les plus acceptables soient :

$$\delta\alpha_r = -0{,}25\ \beta_{c-c} \quad \text{et} \quad \delta\beta_{c\ \ o} = 0{,}03\ \beta_{c=c}.$$

c) *Calcul des fréquences :*

Au moyen des coefficients du tableau II-6, on peut calculer, à partir des paramètres obtenus, les modifications $\Delta p_{c\ \ o}$ apportées aux indices de liaison de chacun des deux carbonyles. La relation $\Delta\nu_{c=o} = C.\Delta p_{c=o}$ permet ensuite de déterminer la variation de fréquence produite, et par conséquent d'obtenir la fréquence à partir de celle du dérivé non substitué. Le tableau II-7 contient les divers résultats obtenus, concernant une cinquantaine de quinones, et permet, pour la plupart d'entre elles, la comparaison avec les valeurs expérimentales. Pour quelques composés, ces dernières font défaut et les fréquences ainsi calculées permettent de prévoir des valeurs probables. Dans le cas particulier de la triméthoxy-2,3,5 p.benzoquinone, pour laquelle il existe trois bandes voisines dans la région des $\nu_{c\ \ o}$ (tableau I-1), les résultats théoriques indiqueraient les fréquences expérimentales 1 651 et 1 677 cm^{-1} comme les plus susceptibles d'être attribuées aux vibrations des carbonyles.

L'accord entre les valeurs prévues et observées est excellent, l'écart étant toujours, à quelques rares exceptions près, inférieur à 10 cm^{-1}, et les sens de variation généralement corrects. La figure II-4 traduit d'une autre manière cet accord : les fréquences observées y sont portées en fonction des indices de liaison calculés ; les points représentatifs environnent de façon satisfaisante la droite qui passe par les points correspondant aux deux quinones non substituées. On peut rapprocher cette relation graphique de celle obtenue par TANAKA, NAGAKURA et KOBAYSHI ([86]) entre les fréquences des acétophénones substituées et leurs indices de liaison $p_{c=o}$ calculés par une méthode différente.

Les paramètres choisis permettent donc de prévoir correctement les fréquences $\nu_{c=o}$ des quinones substituées. Un certain nombre des valeurs expérimentales n'ont d'ailleurs été mesurées qu'après la fin des calculs et ont ainsi permis des vérifications supplémentaires.

d) *Remarques sur la validité des paramètres :*

L'étude théorique des fréquences $\nu_{c=o}$ des p.quinones substituées conduit donc à des résultats satisfaisants, mais il est nécessaire de souligner le caractère empirique des paramètres utilisés, auxquels il ne faut sans doute accorder qu'une importance très relative.

TABLEAU II-7

CALCUL DES FRÉQUENCES DES QUINONES SUBSTITUÉES

Substituants		$\Delta p_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$ calc. en cm^{-1}	$\nu_{C=O}$ cm^{-1} calc.	Résultats expérimentaux en cm^{-1} présent. $CHCl_3$	trav. CCl_4	Fieser CS_2 [23]	Josien CCl_4 [12]
P. Benzoquinone									
Aucun			0,880 3	—	—	1 669	1 669	1 669	1 667
Chloro-2	1-7	− 0,002 2	0,878 1	— 6	1 664	1 660	1 661	1 658	—
	4-8	0,006 4	0,886 7	16	1 685	1 681	1 683	1 675	—
Dichloro-2,3		0,004 2	0,884 5	11	1 680	1 684	—	1 681	—
Dichloro-2,5		0,004 2	0,884 5	11	1 680	1 682	1 683	1 681	—
Dichloro-2,6	1-7	− 0,004 4	0,875 9	— 11	1 658	1 659	1 659	1 653	
	4-8	0,012 8	0,893 1	32	1 701	1 698	1 699	1 695	
Trichloro-2,3,5	1-7	0,010 7	0,891 0	27	1 696	1 695	—	1 692	—
	4-8	0,002 1	0,882 4	5	1 674	1 676	—	1 675	—
Tétrachloro		0,008 5	0,888 8	21	1 690	1 693	1 695	—	1 695
Bromo-2	1-7	− 0,001 4	0,878 9	— 3	1 666	1 668	1 668	—	—
	4-8	0,004 3	0,884 6	11	1 680	1 677	1 678	—	—
Dibromo-2,5		0,002 8	0,883 1	7	1 676	1 675	1 676	—	—
Dibromo-2,6	1-7	− 0,002 8	0,877 5	— 7	1 662	1 654	—	—	—
	4-8	0,008 6	0,888 9	21	1 690	1 691	—	—	—
Tribromo-2,3,5	1-7	0,007 1	0,887 4	18	1 687	—	—	—	—
	4-8	0,001 5	0,881 8	4	1 673	—	—	—	—
Tétrabromo		0,005 6	0,885 9	14	1 683	1 686	—	—	—
Méthyl-2	1-7	− 0,003 5	0,876 8	— 9	1 660	1 660	—	1 664	—
	4-8	− 0,001 9	0,878 4	— 5	1 664				
Diméthyl-2,3		− 0,005 4	0,874 9	— 14	1 655	—	—	1 661	—
Diméthyl -2,5		− 0,005 4	0,874 9	— 14	1 655	1 662	—	1 661	—
Diméthyl-2,6	1-7	0,007 0	0,873 3	— 18	1 651	—	—	1 658	—
	4-8	− 0,003 8	0,876 5	— 10	1 659				
Triméthyl-2,3,5	1-7	0,007 3	0,873 0	— 18	1 651	—	—	1 658	—
	4-8	− 0,008 9	0,871 4	— 22	1 647	—	—	1 645	—
Tétraméthyl		0,010 9	0,869 4	— 27	1 642	1 641	1 642	1 642	1 641 [13]
Méthoxy-2	1-7	0,004 9	0,885 2	12	1 681	—	—	—	—
	4-8	− 0,005 5	0,874 8	— 14	1 655	—	—	—	—

Substituants		$\Delta p_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$ calc. en cm^{-1}	$\nu_{C=O}$ en cm^{-1} calc.	Résultats expérimentaux en cm^{-1} présent. $CHCl_3$	trav. CCl_4	Fieser CS_2 [33]	Josien CCl_4 [12]
P. Benzoquinone (*suite*)									
Diméthoxy-2,3		- 0,000 6	0,879 7	— 1	1 668	—	—	—	—
Diméthoxy-2,5		- 0,000 6	0,879 7	— 1	1 668	1 667	—	—	—
Diméthoxy-2,6 ..	1-7	0,009 4	0,890 2	25	1 694	1 697	1 702	—	—
	4-8	- 0,011 0	0,869 3	— 28	1 641	1 646	1 646	—	—
Triméthoxy-2,3,5.	1-7	0,006 1	0,874 2	— 15	1 654	1 651	1 651	—	—
	4-8	0,004 3	0,879 1	11	1 680	1 677	1 680	—	—
Diméthoxy-2,5 ..	1-7	0,005 8	0,886 1	15	1 684	1 681	1 683	—	—
Chloro-3	4-8	- 0,002 8	0,877 5	— 7	1 662	1 657	1 657	—	—
Diméthoxy-2,5 ..... Dichloro-3,6		0,003 1	0,883 4	8	1 677	1 674	1 675	—	—
Diméthoxy-2,5 ..	1-7	0,003 7	0,884 0	9	1 678	1 682	—	—	—
Bromo-3	4-8	- 0,001 9	0,878 4	— 5	1 664	1 660	—	—	—
Diméthoxy-2,5 ..... Dibromo-3,6		0,001 7	0,882 0	4	1 673	1 677	1 673	—	—
Diméthoxy-2,6 ..	1-7	0,014 1	0,894 4	35	1 704	1 690	—	—	—
Bromo-3	4-8	- 0,012 4	0,867 9	— 31	1 638	1 651	—	—	—
Méthyl-2.....	1-7	0,003 0	0,883 3	7	1 676	1 675	—	—	—
Chloro-3	4-8	- 0,004 1	0,876 2	— 10	1 659	1 661	—	—	—
Méthyl-2.....	1-7	0,003 0	0,883 3	7	1 676	1 678	—	—	—
Chloro-5	4-8	- 0,004 1	0,876 2	— 10	1 659	1 661	—	—	—
Méthyl-2.....	1-7	0,000 8	0,881 1	2	1 671	1 668	—	—	—
Bromo-5	4-8	- 0,003 3	0,877 0	— 8	1 661	1 662	—	—	—
Diméthyl-2,5	1-7	- 0,000 5	0,879 8	— 1	1 668	—	—	1 672	—
Méthoxy-6	4-8	- 0,011 0	0,869 3	— 27	1 642	—	—	1 642	—
Chloro-2	1-7	0,002 1	0,882 4	5	1 674	1 679	—	—	—
Bromo-5	4-8	0,005 1	0,885 4	13	1 682				
Naphtoquinones-1,4									
Aucun		—	0,882 3	—	—	1 674	1 674	—	1 675
Chloro-2	1-11	- 0,002 0	0,880 3	— 5	1 669	1 668	—	—	1 672
	4-12	0,006 7	0,889 0	17	1 691	1 683	—	—	1 684
Dichloro-2,3		0,004 7	0,887 0	12	1 686	1 683	—	—	1 687
Bromo-2	1-11	- 0,001 3	0,881 0	— 3	1 671	1 668	—	—	1 670
	4-12	0,004 5	0,886 8	11	1 685	1 682	—	—	1 686

Substituants	$\Delta p_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\Delta\nu_{C=O}$ calc. en cm^{-1}	$\nu_{C=O}$ en cm^{-1} calc.	Résultats expérimentaux en cm^{-1}			
					présent. trav. $CHCl_3$	CCl_4	FIESER CS_2 [33]	JOSIEN CCl_4 [12]
Naphtoquinones-1,4 (*suite*)								
Dibromo-2,3	0,003 2	0,885 5	8	1 682	1 682	—	—	1 685
Méthyl-2 1-11	− 0,004 4	0,877 9	— 11	1 663	1 663	—	—	1 670
4-12	− 0,002 1	0,880 2	— 5	1 669	1 672	—	—	
Diméthyl-2,3	− 0,006 6	0,875 7	— 16	1 658	1 660	—	—	1 660
Méthoxy-2 1-11	0,004 7	0,887 0	12	1 686	1 685	—	—	1 690
4-12	− 0,005 7	0,876 6	— 14	1 660	1 653	—	—	1 660
Diméthoxy-2,3	− 0,001 0	0,881 3	— 2	1 672	—	—	—	—
Méthyl-2..... 1-11	0,002 3	0,884 6	6	1 680	1 676	—	—	—
Chloro-3 4-12	− 0,004 1	0,878 2	— 10	1 664	1 666	—	—	—
Méthyl-2..... 1-11	0,000 1	0,882 4	0	1 674	1 677	1 680	—	1 681
Bromo-3 4-12	− 0,003 4	0,878 9	— 8	1 666	1 667	1 668	—	1 669

Cette difficulté est d'ailleurs courante dans l'emploi de la méthode semi-empirique des orbitales moléculaires : les paramètres provenant de données expérimentales ne sont souvent valables que dans le cadre des études qui ont permis leur détermination ; ainsi, l'intégrale β possède une valeur différente selon qu'on envisage des énergies de résonance ou des transitions électroniques. On peut donc craindre que les valeurs obtenues ici d'une manière très empirique ne permettent pas d'étendre leur champ d'utilisation. Nous verrons plus loin que des difficultés apparaissent dans l'étude des potentiels d'oxydo-réduction (chap. III) ;

Fig. II-4. — **Fréquences $\nu_{C=O}$ expérimentales des p.benzoquinones et naphtoquinones-1,4 en fonction des indices de liaisons calculés à partir des paramètres** (cf. p. 64-65).

P. BENZOQUINONES : *1*, non substitué. *2 et 2'*, chloro-2. *3*, dichloro-2,3. *4*, dichloro-2,5. *5 et 5'* dichloro-2,6. *6 et 6'* trichloro-2, 3, 5. *7*, tétrachloro. *8 et 8'*, bromo-2. *9* dibromo 2,5 *10 et 10'* dibromo-2,6. *11*, tétrabromo. *12*, métyl-2 (*a*). *13*, diméthyl-2,3 (*b*). *14* diméthyl-2,5. *15*, diméthyl-2,6 (*a*, *b*). *16 et 16'*, triméthyl-2, 3, 5 (*b*). *17*, tétraméthyl. *18*, diméthoxy-2,5. *19 et 19'*, diméthoxy-2,6. *20 et 20'*, triméthoxy-2, 3, 5. *21 et 21'*, diméthoxy-2,5. chloro-3. *22*, diméthoxy-2,5 dichloro-3,6. *23 et 23'*, diméthoxy-2,5 bromo-3. *24*, diméthoxy-2,5 dibromo-3,6. *25 et 25'*, diméthoxy-2,6 bromo-3. *26 et 26'*, méthyl-2 chloro-5. *27 et 27'*, méthyl-2 bromo-5. *28 et 28'*, diméthyl-2,5 méthoxy-6 (*b*). *29* chloro-2 bromo-5 (*a*).

NAPHTOQUINONES-1,4 : *30*, Non substitué. *31 et 31'*, chloro-2. *32*, dichloro-2,3. *33 et 33'*, bromo-2. *34*, dibromo-2,3. *35 et 35'*, méthyl-2. *36*, diméthyl-2,3. *37 et 37'*, méthoxy-2. *38 et 38'*, méthyl-2 chloro-3. *39 et 39'*, méthyl-2 bromo-3.

(*a*) Moyenne des indices de liaisons : la séparation des bandes n'a pu être observée expérimentalement.
(*b*) Valeurs expérimentales de FIESER [33].

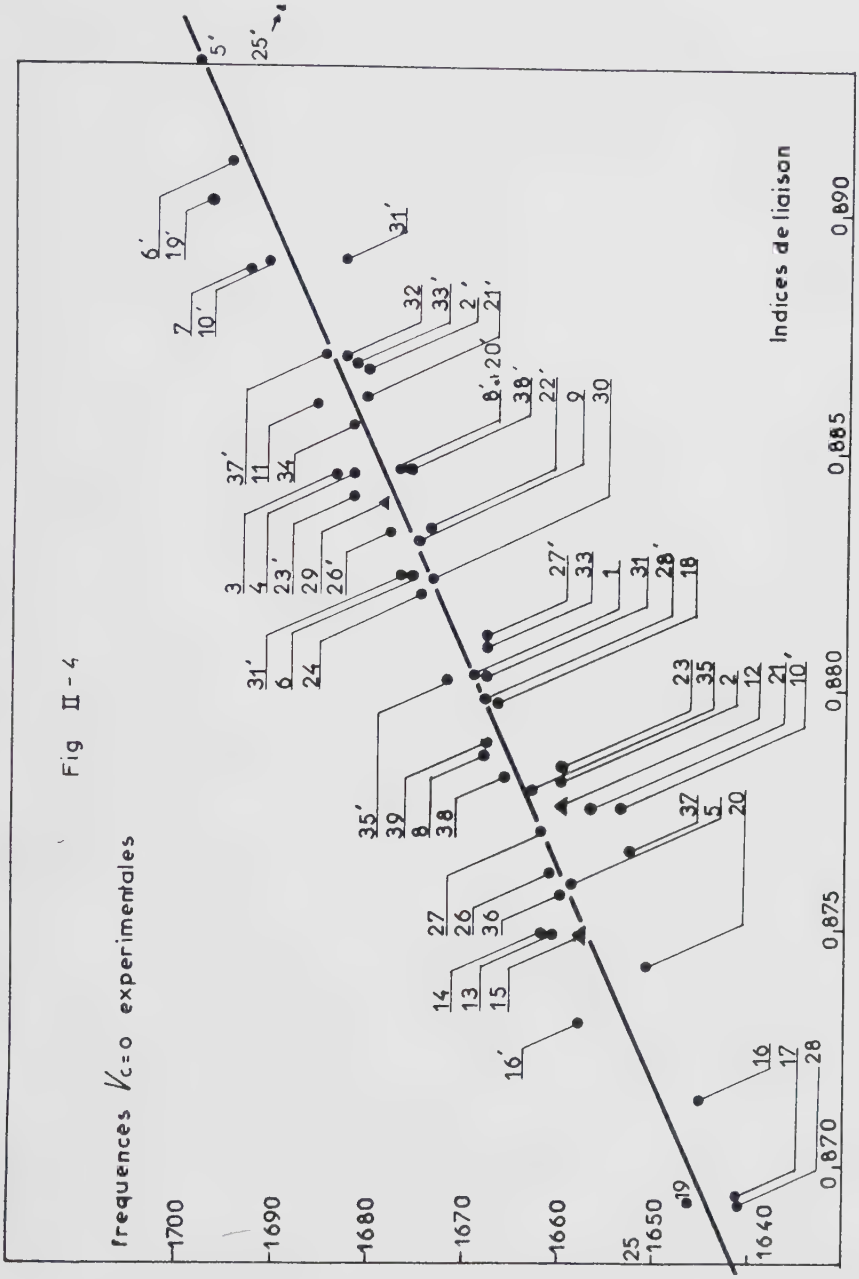


Fig II - 4
Fréquences $\nu_{C=O}$ expérimentales
1700
1690
1680
1670
1660
1650
1640
Indices de liaison
0,870
0,875
0,880
0,885
0,890

cependant, dans l'interprétation des propriétés chimiques, les indices de structure dérivant de l'emploi des paramètres déterminés ici conduisent à des résultats assez satisfaisants (chap. IV).

Par ailleurs, ces paramètres traduisent l'effet global du substituant sur la répartition électronique à l'état fondamental de la molécule ; $\delta\alpha_r$ est la résultante sur l'atome r de l'effet inductif et de l'effet mésomère du substituant, sans qu'il soit possible, avec la méthode utilisée, d'apprécier la part prise par chacun des deux effets ; la modification $\delta\beta_{C=O}$ de l'intégrale d'échange du carbonyle adjacent rend compte de la polarisation produite, sur ce carbonyle, par la proximité du substituant.

Ces diverses influences dépendent vraisemblablement de l'état fondamental de la molécule non substituée, et seule la grande ressemblance des noyaux quinoniques de la p.benzoquinone et de la naphtoquinone-1,4 autorise à utiliser les mêmes valeurs dans les deux séries. On peut d'ailleurs remarquer, à partir des valeurs des fréquences expérimentales contenues dans les tableaux I-1 et I-2, que l'influence des deux halogènes étudiés varie avec la molécule initiale. Ainsi, les bromo p.benzoquinones ont des fréquences nettement différentes de celles des chloro p.benzoquinones, alors que dans la série de la naphtoquinone-1,4, les effets de ces deux substituants sont très voisins. Les paramètres choisis ont été déterminés à partir de p.benzoquinones ; ils conduisent cependant à des résultats satisfaisants dans la série de la naphtoquinone-1,4.

C. — Diagrammes moléculaires des quinones vraies substituées.

On peut, à partir des paramètres déterminés pour chaque substituant, calculer les diagrammes moléculaires d'un grand nombre de p.benzoquinones et de naphtoquinones-1,4 substituées, à l'aide des diverses polarisabilités.

Le tableau II-2 contient toutes les polarisabilités nécessaires au calcul des diagrammes complets des p.benzoquinones. Le tableau II-3, concernant la naphtoquinone-1,4, ne permet pas de tenir compte des conséquences de l'effet ortho sur l'ensemble de la molécule. Mais comme cet effet ne produit de modifications notables des indices de structure que pour le carbonyle adjacent au substituant, on peut cependant, pour les naphtoquinones-1,4, obtenir des diagrammes approchés.

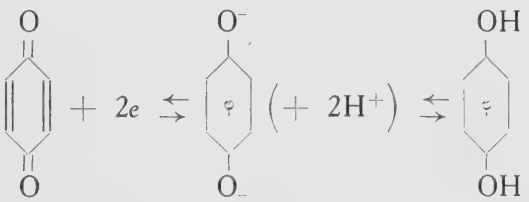
Il convient toutefois d'être prudent dans l'utilisation de ces diagrammes, puisqu'ils dépendent de paramètres déterminés à partir des résultats infra-rouge et dont la validité est peut-être restreinte à ce domaine d'étude. Etant donné ce caractère précaire des résultats, nous ne donnons pas l'ensemble des grandeurs, mais nous utiliserons plus loin certains des indices de structure ainsi obtenus.

CHAPITRE III

ENERGIES DE RÉSONANCE ET POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION

Le système quinones-hydroquinones constitue l'un des systèmes réversibles organiques les mieux connus expérimentalement. Les limites de variation des potentiels observés sont assez larges : en ce qui concerne les p. quinones, elles vont de 0,15 à 0,75 volt environ. La détermination de ces potentiels a été principalement l'œuvre de FIESER et ses collaborateurs ([87]). Les mémoires originaux contiennent les techniques expérimentales et les formules utilisées pour le calcul des potentiels normaux, rapportés à l'électrode à hydrogène.

On admet que la réduction d'une quinone, ou l'oxydation d'une hydroquinone s'effectue selon le double processus reversible suivant :



Dans les changements énergétiques qui accompagnent le passage d'une forme à l'autre, on peut admettre que la variation d'entropie et celle de la somme des énergies de liaison sont sensiblement constantes pour toutes les quinones. Le facteur déterminant les modifications du potentiel d'oxydo-réduction devient alors la variation de l'énergie de résonance qui accompagne la transformation de la quinone en hydroquinone ([65]).

Depuis que BRANCH et CALVIN ([55]) ont, les premiers, tenté d'exprimer le potentiel d'oxydo-réduction des quinones en fonction des grandeurs caractéristiques du changement d'énergie de résonance, de nombreux auteurs ont porté leur attention sur cette relation, parmi lesquels on

peut citer principalement : DIATKINA et SYRKIN ([88]), EVANS, GREGERLY et DE HEER ([58, 59, 60]), GOLD ([61]). Ces divers auteurs ont amélioré la méthode fondamentale de BRANCH et CALVIN par une tentative d'évaluation plus satisfaisante des variations de l'énergie de résonance au passage de la forme réduite à la forme oxydée (voir détails et bibliographie dans [65]).

Dans tous ces travaux, la dépendance des potentiels d'oxydo-réduction à l'égard de la différence entre les énergies de résonance de la quinone et de l'hydroquinone se traduit par une relation linéaire ; mais seuls EVANS et collaborateurs ([58, 59, 60]) et, à leur suite, GOLD ([61]) ont tenu compte de la différence d'électronégativité entre l'oxygène et le carbone, et n'ont pas assimilé la liaison C = O à une liaison C = C. En outre, EVANS et collaborateurs (*cf.* DE HEER [62]) ont montré la possibilité de calculer par additivité les énergies de résonance, tant pour les quinones que pour les hydroquinones, mais à l'aide d'une relation différente. Nous avons déjà mentionné la loi concernant les quinones, et vérifié sa validité (p. 50).

1° RELATION ENTRE LES ÉNERGIES DE RÉSONANCE ET LES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES QUINONES NON SUBSTITUÉES

Une étude théorique précise des potentiels d'oxydo-réduction nécessiterait le calcul des énergies de résonance de toutes les quinones et hydroquinones correspondantes. Ce calcul est relativement facile pour les dérivés non substitués. Nous avons donné plus haut les énergies de résonance des quinones, obtenues à partir des racines des déterminants séculaires ; on peut, de la même manière, calculer celles des hydroquinones, mais nous avons préféré utiliser pour ces dernières, après avoir effectué le calcul de la p.benzohydroquinone (*cf.* Appendice II), l'approximation additive de EVANS et collaborateurs qui permet d'obtenir beaucoup plus rapidement des valeurs satisfaisantes.

Le tableau II-8 contient les valeurs des énergies de résonance des hydroquinones ainsi calculées et celle des quinones, tirées du tableau II-1. Il permet de comparer les différences obtenues pour des couples homologues avec les valeurs expérimentales des potentiels d'oxydo-réduction, pour les quatre premiers termes.

On peut voir qu'un accroissement de la différence entre les énergies de résonance de l'hydroquinone et de la quinone correspondantes entraîne

une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction. La figure II-5 traduit ces résultats et la relation linéaire obtenue est tout à fait comparable aux représentations graphiques des auteurs précédents.

TABLEAU II-8

ÉNERGIES DE RÉSONANCE ET POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES P.QUINONES POLYCYCLIQUES

Quinone	Energies de résonance de l'hydroquinone: R_{QH_2} (en unités β_{cc})	Energies de résonance de la quinone : R_Q (en unités β_{cc})	$R_{QH} - R_Q$ (en unités β_{cc})	E_o en volts [87]
P.benzoquinone	2,505	0,575	1,930	0,715
Naphtoquinone-1,4	4,188	2,553	1,635	0,484
Anthraquinone-1,4	5,810	4,240	1,570	0,401
Anthraquinone-9,10	5,810	4,529	1,281	0,154
Naphtacène-5,12 quinone	7,437	6,216	1,221	—
Pentacène-6,13 quinone.	9,049	7,902	1,147	—

TABLEAU II-9

POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES P.QUINONES SUBSTITUÉES

Quinone	E_o (*) en volts	Réf	Quinone	E_o (*) en volts	Réf
Chloro-2 p.benzoquinone	0,74	87	Méthyl-2 chloro-3 p.benzo. ...	0,68	172
Dichloro-2,3 —	0,73	87	Méthyl-2 chloro-5 — ...	0.68	172
Dichloro-2,5 —	0,74	87	Chloro-2 naphtoquinone-1,4	0,51	87
Dichloro-2,6 —	0,75	87	Dichloro-2,3 —	0,50	87
Trichloro-2,3,5 —	0,73	87	Bromo-2 —	0,51	87
Tétrachloro —	0,70	87	Méthyl-2 —	0,42	173
Bromo-2 —	0,73	87	Diméthyl-2,3 —	0,34	87
Méthyl-2 —	0,64	87	Méthoxy-2 —	0,35	87
Diméthyl-2,3 —	0,59	87	Phényl-2 —	0,45	87
Diméthyl-2,5 —	0,59	87	Amino-2 —	0,27	87
Tétraméthyl —	0,47	87	Hydroxy-2 —	0,36	173
Diméthoxy-2,5 —	0,47	87	Dihydroxy-2,3 —	0,29	173
Diméthoxy-2,6 —	0,53	87			

(*) Les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction varient avec le solvant, le pH de la solution, la température ([87]). Nous avons préféré donner seulement les valeurs approchées en centivolts, plutôt que d'indiquer toutes les conditions dans lesquelles ont été mesurés ces potentiels, qui proviennent de sources diverses.

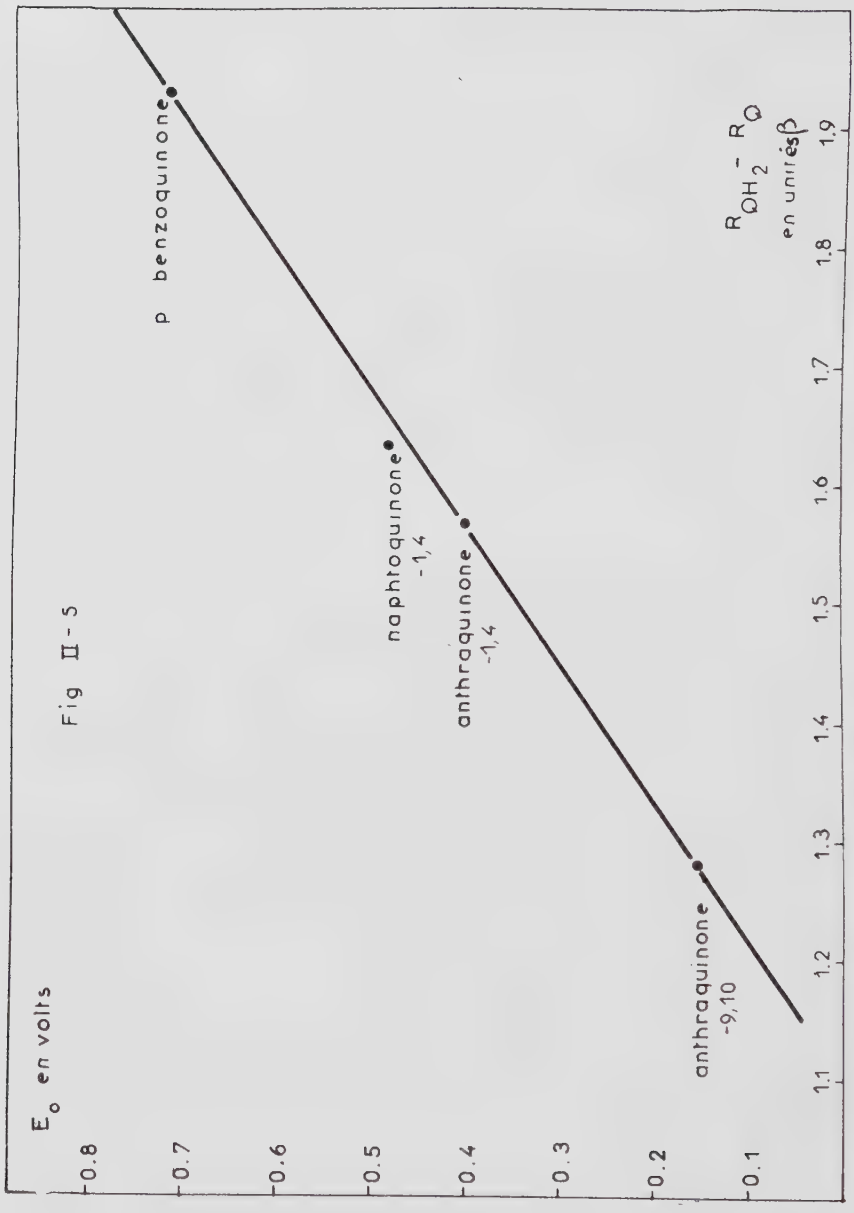


Fig. II-5. — **Relation entre les potentiels d'oxydo-réduction et la différenceentre les énergies de résonance de l'hydroquinone et de la quinone correspondantes.**

2° ÉTUDE DES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES QUINONES SUBSTITUÉES

Il ressort des travaux classiques de FIESER et ses collaborateurs ([89]) que les halogènes et les substituants électronégatifs provoquent une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction des quinones, alors que les substituants qui repoussent les électrons comme CH_3, OH, NH_2, ..., produisent au contraire un abaissement. Dans le cas des groupes méthyle, l'effet est pratiquement additif et son amplitude est de l'ordre de 55 mV. par groupement. A l'inverse, les halogènes ne provoquent pas, en solution aqueuse ou alcoolique, une variation régulière, puisqu'à partir du dérivé trisubstitué, le potentiel cesse de croître pour diminuer ([62], [89]). Le tableau II-9, parmi tous les résultats expérimentaux publiés, contient seulement ceux qui concernent les quinones étudiées dans la première partie.

Avant d'examiner la relation entre les faits expérimentaux et les variations d'énergie de résonance, notons que FIESER explique les phénomènes observés de la manière suivante : « Les groupes fortement insaturés et les halogènes sont attracteurs d'électrons et tendent à accroître le pouvoir d'attraction du système se terminant par les atomes d'oxygène à l'égard des électrons externes, dont l'acquisition transforme la quinone en l'ion hydroquinone... Les groupements amino, hydroxyle, alcoyle, et les autres substituants qui repoussent les électrons diminuent l'affinité électronique et, par conséquent, abaissent le potentiel » ([89]). Bien qu'il semble plus exact de relier la réduction des quinones à l'état électronique de l'ensemble des deux termes du système réversible, il faut remarquer cependant que les diagrammes moléculaires des quinones substituées, calculés à l'aide des paramètres définis précédemment, sont susceptibles de traduire correctement la remarque de FIESER : les halogènes conduisent à un abaissement de la valeur moyenne des charges des oxygènes, par rapport à celle du dérivé non substitué, alors que CH_3 et OCH_3 provoquent une augmentation de cette valeur moyenne.

Comme précédemment pour les quinones non substituées, l'étude effectuée consiste en l'évaluation de la différence d'énergie de résonance entre l'hydroquinone et la quinone correspondantes, mais pour les quinones substituées, encore rarement examinées du point de vue théorique, le calcul direct est beaucoup plus délicat. Une méthode de perturbation peut être utilisée (voir Appendice III) ; elle permet d'apprécier les modifications des énergies de résonance des deux termes du système réversible à partir des données relatives aux dérivés non substitués. Notons qu'une semblable méthode peut également être employée, en

première approximation, pour les quinones polycycliques non substituées (*cf.* Appendice III).

L'examen a porté principalement sur les p.benzoquinones, mais les résultats peuvent être facilement généralisés au cas des naphtoquinones-1,4 substituées sur le noyau quinonique.

A. — Approximation du premier ordre.

En ne tenant compte que de la modification de l'intégrale coulombienne de l'atome qui porte le substituant, et en limitant le développement de l'énergie au premier ordre, on obtient finalement, pour la différence entre les variations d'énergie de résonance de l'hydroquinone et de la quinone, l'expression :

$$\Delta(\delta R) = (q'_2 - q_2) \sum_r \delta\alpha_r$$

(voir dans l'Appendice III la signification des divers symboles).

Pour des polysubstitutions identiques, tous les $\delta\alpha_r$ sont égaux et on a :

$$\Delta(\delta R) = n\,(q'_2 - q_2)\,\delta\alpha_r$$

où n est le nombre de substituants.

Par analogie avec les résultats concernant les quinones non substituées, un accroissement de la différence entre les énergies de résonance de l'hydroquinone et de la quinone doit correspondre à une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction. La valeur numérique de $\Delta(\delta R)$, exprimée en unités β_{cc}, doit donc être positive si le potentiel croît, et négative s'il décroît. Comme la différence $q'_2 - q_2$ est positive (tableau II-10), le signe de $\Delta(\delta R)$ ne dépend que de celui de $\delta\alpha_r$. On voit que pour traduire l'effet d'augmentation dû aux halogènes, il faut prendre des valeurs numériques positives pour $\delta\alpha_r$ (exprimé en unités β_{cc}) ; par contre, une valeur numérique négative conviendra pour le groupe méthyle. On retrouve bien ainsi les signes des valeurs attribuées au paramètre $\delta\alpha_r$ à partir des résultats infra-rouge.

Par ailleurs, dans cette approximation, la théorie permet de prévoir un effet additif lors de l'introduction successive du même groupement sur les divers sommets substituables. Cette prévision correspond bien aux résultats expérimentaux concernant les p.benzoquinones méthyl substituées. Mais elle n'est pas du tout respectée par ceux provenant des dérivés halogénés et, de plus, elle ne marque aucune différence entre les trois isomères disubstitués.

TABLEAU II-10

GRANDEURS NÉCESSAIRES POUR LE CALCUL DES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES P.BENZOQUINONES

Charges et polarisabilités

	q_2	$\pi_{2,2}\cdot\beta_{cc}$	$\pi_{3,2}\cdot\beta_{cc}$	$\pi_{5,2}\cdot\beta_{cc}$	$\pi_{6,2}\cdot\beta_{cc}$
P.benzohydroquinone.	1,051 5	0,410 8	− 0,286 5	− 0,101 9	0,000 9
P.benzoquinone	0,967 4	0,495 3	− 0,454 2	0,000 5	− 0,003 3

Coefficients

Place des substituants identiques	Coefficients de $\delta\alpha_r$ (en unités $1/\beta_{cc}$)	Coefficient de $(\delta\alpha_r)^2$ (en unités $1/\beta_{cc}$)
2	0,084 1	0,042 3
2,3	0,168 2	0,083 3
2,5	0,168 2	− 0,187 0
2,6	0,168 2	− 0,080 3
2,3,5	0,242 3	0,060 6
2,3,5,6	0,336 4	− 0,046 7

B. — Approximation du second ordre.

En tenant compte, dans le développement de l'énergie, des termes de second ordre, on fait intervenir, en plus des charges, les autopolarisabilités et les polarisabilités mutuelles des sommets sur lesquels sont placés les substituants, tant pour l'hydroquinone que pour la quinone. Pour des polysubstitutions identiques, on obtient ainsi des expressions du second degré en $\delta\alpha_r$ (*cf.* Appendice III).

On trouvera, dans le tableau II-10, les divers coefficients de $\delta\alpha_r$ et $(\delta\alpha_r)^2$ correspondant aux différents cas de substitutions identiques. Le terme du premier degré est le même que dans l'approximation précédente et détermine le sens de la variation. Le terme du second degré joue le rôle d'une correction dont l'amplitude dépend de la valeur numérique attribuée à $\delta\alpha_r$.

Malheureusement, on peut voir, à partir des résultats expérimentaux rassemblés dans le tableau II-9, que les paramètres précédemment

déterminés à partir des fréquences infra-rouge sont inadéquats pour l'étude des potentiels d'oxydo-réduction : en effet, si les signes sont corrects, les valeurs numériques ne peuvent convenir ; pour rendre compte des variations du potentiel, il faudrait attribuer au groupement méthyle une valeur très nettement supérieure, en valeur absolue, à celle qui correspondrait aux halogènes, alors que les paramètres précédents sont en proportion inverse.

Nous n'avons pas tenu compte, dans l'évaluation des énergies, de l'effet ortho du substituant car les critères permettant d'apprécier l'importance de cet effet sur l'hydroxyle voisin dans les hydroquinones font défaut. Peut-être faudrait-il chercher dans cette omission l'une des causes de la divergence signalée ? Par ailleurs, nous avons admis que la perturbation produite par un substituant était caractérisée par le même paramètre pour l'hydroquinone et la quinone, ce qui est vraisemblablement inexact.

En l'absence de valeurs précises à donner aux paramètres, il n'est possible de faire que quelques commentaires qualitatifs. Cette approximation conduit à des valeurs différentes pour les variations d'énergie de résonance des trois dérivés disubstitués : les termes correcteurs du second degré diffèrent en grandeur et en signe. (*Cf.* tableau II-10.) Cela conduit, pour ces dérivés disubstitués, à prévoir que les potentiels devraient se situer dans l'ordre : disubst.-2,5 < disubst.-2,6 < disubst.-2,3. Expérimentalement, les diméthyl-2,5 et diméthyl-2,3 p.benzoquinones ont des potentiels pratiquement identiques, alors que les trois dichloro p.benzoquinones se situent dans l'ordre : disubst.-2,3 < disubst.-2,5 < disubst.-2,6. Une remarque s'impose au sujet de la divergence relative au dérivé dihalogéné-2,3 : tous les dérivés substitués qui possèdent deux halogènes voisins (dihalogéno-2,3, trihalogéno-2,3,5 et tétrahalogéno-2,3,5,6) ont des potentiels d'oxydo-réduction nettement inférieurs à ce que permettrait de prévoir une relation d'additivité du type de celle dérivant des résultats expérimentaux des p.benzoquinones méthyl substituées. On peut penser que cet effet est dû à la proximité des substituants identiques, dont aucun compte n'a été tenu dans les calculs. Cette explication permettrait d'interpréter les résultats expérimentaux donnés par les halogénoquinones ; pour le chloranile par exemple, l'effet doit être important, puisque les quatre sommets sont occupés, et la valeur du potentiel observée est inférieure à celle du dérivé non substitué lui-même.

Ainsi, bien que les résultats de cette étude théorique des potentiels d'oxydo-réduction des quinones substituées soient médiocrement satisfaisants, on peut espérer, après amélioration de la méthode, pouvoir rendre compte des faits expérimentaux.

3° RELATION ENTRE LES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION ET LES FRÉQUENCES $\nu_{C=O}$

Dans tous leurs travaux sur des quinones, Mlle JOSIEN et FUSON ont montré qu'il existait des relations pratiquement linéaires entre les fréquences $\nu_{C=O}$ et les potentiels d'oxydo-réduction des quinones ([11], [12]). Leur examen a porté principalement sur les dérivés non substitués et sur les naphtoquinones-1,4, anthraquinones-9,10 et phénanthrène-9,10 quinones substituées. Ils ont observé que l'accolement successif de noyaux benzéniques conduit, en portant les valeurs des fréquences en fonction de celles des potentiels, à une droite représentative de pente faible et négative. Pour les quinones substituées, au contraire, les droites obtenues ont des pentes positives et nettement plus fortes.

Nous avons repris l'examen de ces relations expérimentales à partir de nos propres résultats infra-rouge et nous y avons ajouté l'étude des p.benzoquinones ([17]). En utilisant, pour les cas où on observe un dédoublement de la bande $\nu_{C=O}$, la moyenne arithmétique des fréquences, on obtient un graphique (*fig.* II-6) analogue à ceux donnés par Mlle JOSIEN et FUSON. Pour les p.benzoquinones et naphtoquinones-1,4 substituées, les points figuratifs environnent deux droites sensiblement parallèles dont la pente, en accord avec les résultats précédents ([12]), est voisine de 1 cm^{-1} par centivolt.

Il n'est pas évident *a priori* qu'une relation simple puisse exister entre des grandeurs aussi différentes : les vibrations de valence $\nu_{C=O}$ concernent des vibrateurs « extérieurs », c'est-à-dire une partie relativement isolée de la molécule ; tout au contraire, les potentiels d'oxydo-réduction, ainsi que nous venons de le voir, mesurent la variation énergétique due au passage de la forme réduite à la forme oxydée, et dépendent de l'ensemble de la molécule.

Cependant, nous avons vu qu'on pouvait relier les variations de fréquences, tout comme celles des potentiels d'oxydo-réduction, aux modifications électroniques apportées à la molécule par l'introduction de substituants ou par l'accolement de noyaux benzéniques. On peut donc tenter de traduire les relations expérimentales entre fréquences et potentiels à partir des données théoriques.

Les approximations faites et les détails des calculs sont rassemblés dans l'appendice IV. On peut y voir que l'on obtient, en première approximation des relations linéaires de forme générale : $\Delta\nu_{C=O} = K.\Delta E_o$ qui permettent d'interpréter les relations expérimentales. Les coefficients

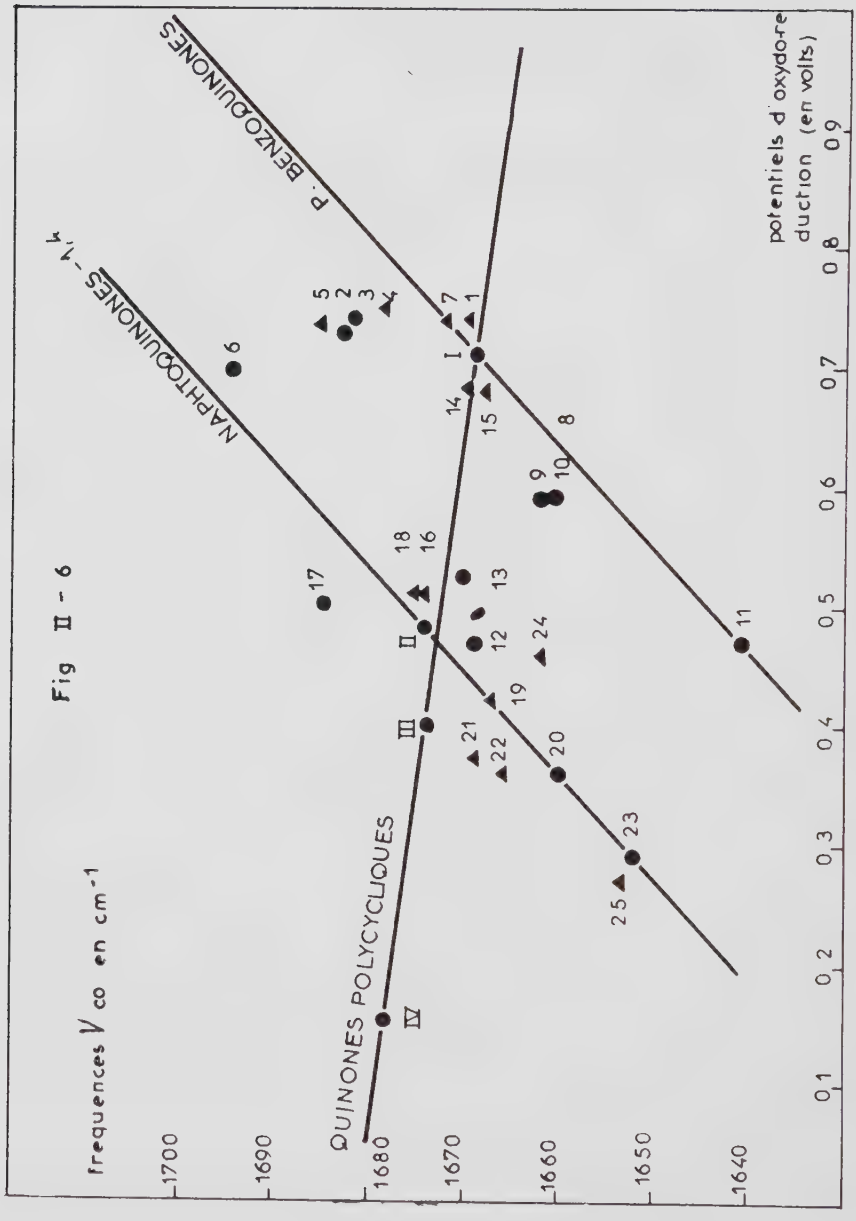


Fig II - 6
fréquences ν co en cm⁻¹
potentiels d'oxydo-réduction (en volts)
NAPHTOQUINONES
BENZOQUINONES
QUINONES POLYCYCLIQUES
1700
1690
1680
1670
1660
1650
1640
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
I
II
III
IV

angulaires des droites représentatives relatives aux p.benzoquinones et aux naphtoquinones-1,4 substituées sur le noyau quinonique, estimés à partir des grandeurs théoriques, sont très voisins, ce qui justifie l'existence des deux droites expérimentales sensiblement parallèles. Par ailleurs, ces pentes sont positives, alors que celle qu'on peut déterminer par une méthode analogue pour les quinones polycycliques linéaires est négative ; on rend donc encore également bien compte des résultats expérimentaux.

Fig. II-6. — **Relations expérimentales entre potentiels d'oxydo-réduction et fréquences des p.quinones.**

I. P.benzoquinone. II. Naphtoquinone-1,4. III. Anthraquinone-1,4. IV. Anthraquinone-9,10.

P.BENZOQUINONES : *1.* Chloro-2 (*a*) ; *2.* Dichloro-2,3 ; *3.* Dichloro-2,5 ; *4.* Dichloro-2,6 (*a*) ; *5.* Trichloro-2,3,5 (*a*) ; *6.* Tétrachloro ; *7.* Bromo-2 (*a*) ; *8.* Méthyl-2 ; *9.* Diméthyl-2,5 ; *10.* Diméthyl-2,6 ; *11.* Tétraméthyl ; *12.* Diméthoxy-2,6 (*a*) ; *13.* Diméthoxy-2,5 ; *14.* Méthyl-2 chloro-3 (*a*) ; *15.* Méthyl-2 chloro-5 (*a*).

NAPHTOQUINONES-1,4 : *16.* Chloro-2 (*a*) ; *17.* Dichloro-2,3 ; *18.* Bromo-2 (*a*) ; *19.* Méthyl-2 (*a*) ; *20.* Diméthyl-2,3 ; *21.* Méthoxy-2 (*a*) ; *22.* Hydroxy-2 (*a*) ; *23.* Dihydroxy-2,3 ; *24.* Phényl-2 (*a*) ; *25.* Amino-2.

(*a*) Moyenne des fréquences $\nu_{C=O}$ expérimentales.

CHAPITRE IV

DIAGRAMMES MOLÉCULAIRES ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES P.QUINONES

L'interprétation et la prévision des réactions constituent l'une des branches importantes de la chimie théorique et l'attention de nombreux auteurs s'est portée sur ces questions. Le domaine des hydrocarbures conjugués, et principalement des hydrocarbures aromatiques, a été particulièrement étudié, mais les applications aux dérivés portant des substituants ou des hétéroatomes sont relativement plus rares. (*Cf.* réf. 52, chap. X : « Diagrammes moléculaires et réactivité chimique ».)

1° GÉNÉRALITÉS

Les diagrammes moléculaires (indices de charge, de liaison et de valence libre) décrivent l'état statique des molécules isolées et paraissent particulièrement adaptés à l'étude de l'état initial, ou de l'état final d'une réaction chimique. Mais ils ne donnent pas de renseignements sur les étapes intermédiaires, sur le « chemin de la réaction », dont dépend également le résultat.

On a donc développé des méthodes dynamiques permettant l'approche de l'état de transition au moyen d'indices de structure destinés à apprécier la polarisation de la molécule initiale sous l'influence du réactif d'attaque (*). Elles nécessitent de nouveaux calculs qui deviennent rapidement longs et fastidieux dès que les molécules se compliquent.

Cependant, la déformation de la structure primitive sous l'action d'un agent extérieur dépend en grande partie des caractéristiques de cette

(*) La comparaison de l'application des méthodes statiques et dynamiques à la prévision des propriétés chimiques a été l'objet de divers travaux qui sortent du cadre de notre étude ; parmi les plus importants, on peut citer ceux de DAUDEL et collaborateurs ([90]), B. et Mme A. PULLMAN (réf. [52], chap. X), BROWN ([91])...

structure primitive ([92]) et les indices statiques sont souvent capables de fournir des renseignements précieux sur les propriétés chimiques. De plus, pour les hydrocarbures « alternants », on observe généralement un parallélisme entre grandeurs statiques et grandeurs dynamiques ([90, 91, 92]).

Toutefois, ainsi que B. PULLMAN et Mme A. PULLMAN le font remarquer ([93]), l'emploi des diagrammes statiques pour l'interprétation ou la prévision des réactivités chimiques des hydrocarbures substitués nécessite beaucoup plus de précautions et de prudence que dans le cas des hydrocarbures non substitués. « Les prévisions ne peuvent être considérées comme fondées que lorsque le carbone considéré est très nettement prédestiné à un type de réaction déterminé. » Même dans ce cas d'ailleurs, il faut également tenir compte des polarisabilités relatives des divers carbones.

Ces réserves faites, on peut cependant déduire avec un certain succès les propriétés chimiques des grandeurs statiques. Les réactifs électrophiles tendront à se fixer sur les carbones possédant le plus grand indice de charge, et les réactifs nucléophiles sur ceux affectés du plus faible. La réactivité des sommets vis-à-vis des radicaux libres évoluera, en général, parallèlement aux indices de valence libre, et les facultés d'addition des doubles liaisons tendront à croître avec leur indice de liaison.

Avant de montrer que ces considérations s'appliquent assez bien au cas des p.quinones, quelques brèves remarques supplémentaires sont nécessaires.

On a pu établir ([80, 81, 94]) que la variation, sous l'influence du réactif, de l'énergie provenant des électrons π dépendait, en premier lieu, des charges et en second lieu des autopolarisabilités des sommets attaqués. La comparaison de ces dernières grandeurs est donc susceptible de différencier des sommets dont les charges sont très voisines. Dans les hydrocarbures, les autopolarisabilités varient parallèlement aux indices de valence libre des sommets considérés ; nous avons pu vérifier qu'il en était de même pour les quinones (tableau II-11). Pour les termes élevés (naphtacène-5,10 et pentacène-6,13 quinones), on peut donc éviter le calcul des autopolarisabilités en utilisant, en première approximation, les indices de valence libre.

Par ailleurs, PAOLONI ([63]), dans son étude des réactivités des p.benzoquinones, compare l'utilisation des indices statiques, déterminés par une méthode de perturbation, à l'emploi des énergies de localisation, indices dynamiques également obtenus par une méthode approchée. Il conclut que les prévisions faites selon la méthode statique, en particulier à partir des indices de valence libre, semblent mieux correspondre à la réalité. De plus, des valeurs numériques publiées dans son travail, il ressort un parallélisme assez étroit entre les énergies de polarisation électrophile

ou nucléophile d'une part, et les charges des sommets d'autre part. Le sommet favorisé, d'après la valeur de l'énergie de polarisation, pour une substitution nucléophile, possède également le plus faible indice de charge ; inversement, au sommet favorisé pour une substitution électrophile correspond le plus fort indice de charge. Nous n'avons donc pas repris pour l'instant les calculs d'énergies de polarisation et nous utiliserons seulement les diagrammes moléculaires.

Enfin, le résultat d'une réaction chimique ne dépend pas seulement de l'état initial et du chemin de la réaction, mais encore de la stabilité relative des divers produits possibles et des conditions opératoires. La méthode statique peut éventuellement permettre d'apprécier le premier de ces facteurs, mais il est plus difficile de tenir compte des seconds (catalyseurs, solvants, etc.) qui sont cependant susceptibles de jouer un rôle très important dans le déroulement de la réaction.

Pour comparer les renseignements tirés des diagrammes aux résultats expérimentaux, nous étudierons successivement les deux grandes classes de quinones déjà mentionnées, les quinones vraies et les quinones méso. Comme pour l'étude infra-rouge, l'accent sera principalement mis sur les premières, ainsi que sur leurs dérivés substitués.

2° ÉTUDE DES QUINONES VRAIES

A. — Généralités

Pour les trois quinones vraies, les sommets des doubles liaisons du noyau quinonique possèdent un défaut de charge par rapport aux charges unitaires des hydrocarbures (*cf. fig.* II-1). Le caractère électrophile propre au groupement carbonyle est transmis aux sommets des doubles liaisons C=C conjuguées avec les C=O, en accord avec les conclusions qualitatives de l'Ecole anglaise sur les aldéhydes non saturés ([95]). On peut donc prévoir une prédisposition des sommets du noyau quinonique à subir une attaque par des réactifs nucléophiles. Il faut toutefois remarquer que le défaut de charge de ces sommets est faible, comparé à l'excès pris par les oxygènes. Le caractère électrophile des quinones vraies est par ailleurs confirmé par les résultats de Paoloni ([63]), d'après lesquels l'énergie de polarisation pour une attaque nucléophile est toujours inférieure, dans le cas des p.benzoquinones, à l'énergie de polarisation pour une attaque électrophile.

L'existence, dans les quinones vraies, de doubles liaisons fortement localisées (*fig.* II-2), dont les sommets possèdent des indices de valence libre élevés (*fig.* II-3) permet de prévoir une grande aptitude aux réactions

d'addition. L'absence de ces doubles liaisons réactives dans les quinones méso, leur confère, ainsi que nous le verrons, des propriétés très différentes.

Enfin, l'accolement successif de noyaux d'un même côté de la p. benzoquinone fait apparaître, pour la naphtoquinone-1,4 et l'anthraquinone-1,4, des ensembles respectivement très proches du benzène et du naphtalène. L'influence du reste du noyau quinonique sur les indices de structure de ces ensembles est très faible. La molécule est en quelque sorte composée de deux groupements carbonyle, d'une double liaison et, suivant les cas, d'une autre double liaison ou de noyaux aromatiques. Ces divers ensembles ne sont reliés que par l'intermédiaire d'une conjugaison relativement faible. La stabilisation des deux quinones vraies polycycliques vient principalement de l'énergie de résonance des noyaux aromatiques et non d'une extension de la conjugaison de l'ensemble quinonique. En outre, l'examen des autopolarisabilités (tableau II-11) montre que les sommets de la double liaison ont des polarisabilités voisines de celle de l'éthylène, de même que celles des sommets des noyaux adjacents sont voisines des autopolarisabilités du benzène ou du naphtalène. On peut donc penser que la double liaison sera plus réactive que les noyaux aromatiques.

TABLEAU II-11

COMPARAISON DES AUTOPOLARISABILITÉS ET DES VALENCES LIBRES DES PREMIERS TERMES DES P. QUINONES POLYCYCLIQUES

Quinones	Autopolarisabilités en unités $1/\beta_{cc}$	Valences libres
P. benzoquinone :		
Sommets 2, 3, 5 et 6 ...	0,495	0,557
Naphtoquinone-1,4 :		
Sommets 2 et 3	0,495	0,555
Sommets 5 et 8	0,406	0,411
Sommets 6 et 7	0,402	0,402
Anthraquinone-1,4 :		
Sommets 2 et 3	0,472	0,555
Sommets 9 et 10	0,455	0,467
Sommets 5 et 8	0,443	0,453
Sommets 6 et 7	0,404	0,405
Anthraquinone-9,10 :		
Sommets 1, 4, 5 et 8 ...	0,404	0,411
Sommets 2, 3, 6 et 7 ...	0,402	0,402

Grandeurs comparables des hydrocarbures ([52])

Ethylène	0,500	0,732
Benzène	0,398	0,398
Naphtalène : Sommets α	0,443	0,452
Sommets β	0,405	0,404
Anthracène : Sommets α	0,454	0,459
Sommets β	0,411	0,409
Sommets méso ..	0,526	0,520

Enfin, les indices de valence libre élevés indiquent que les quinones vraies sont susceptibles de fixer des radicaux libres sur la double liaison.

Toutes ces remarques générales sont tirées de l'examen des diagrammes moléculaires des quinones non substituées. Le cas des dérivés substitués est souvent plus délicat à interpréter. Les tableaux II-12 et II-13 contiennent certains indices de structure relatifs à quelques dérivés substitués de la p.benzoquinone, calculés à l'aide des paramètres précédemment déterminés. Malgré leur caractère précaire déjà commenté, ils pourront, dans certains cas, permettre une interprétation satisfaisante des résultats expérimentaux. On peut d'ailleurs remarquer que les caractères généraux des quinones vraies sont conservés dans l'ensemble.

Les séries de la p.benzoquinone et de la naphtoquinone-1,4 ont été très étudiées expérimentalement et les résultats confirment la grande réactivité de ces composés. Par contre, la série de l'anthraquinone-1,4 est pratiquement encore inconnue ; nous avons préparé un certain nombre de dérivés substitués de cette quinone (*cf.* Troisième partie), en vue de leur examen par spectroscopie infra-rouge, mais aucune étude d'ensemble n'a encore été effectuée. Les considérations théoriques vont permettre de prévoir avec une certaine vraisemblance l'extension à la série de la anthraquinone-1,4 des réactions des deux premiers termes.

B. — Réactivité des doubles liaisons

a) *Fixation d'halogènes* :

Les deux doubles liaisons de la p.benzoquinone et la liaison éthylénique de la naphtoquinone-1,4 fixent une molécule d'halogène pour donner très facilement des produits d'addition ([96]). Ces dérivés, relativement instables, sont très aisément transformés en monohalogéno-quinones par perte d'une molécule d'hydracide. De tels produits d'addition sont également obtenus avec des dérivés substitués, comme par exemple la méthyl-2 naphtoquinone-1,4 ([96]). Par contre, les halogéno-2 naphtoquinones-1,4 ne donnent pas de composés d'addition, et l'introduction

TABLEAU II-12

INDICES DE STRUCTURE DES SOMMETS NON SUBSTITUÉS DES P.BENZOQUINONES

Substituants →		Charges				Indices de valence libre			
		Cl	Br	CH_3	OCH_3	Cl	Br	CH_3	OCH_3
Place du substituant	Sommets non substitués								
2	3	0,831 0	0,876 5	1,011 4	1,082 3	0,576 8	0,570 1	0,551 5	0,539 5
	5	0,967 4	0,967 5	0,965 9	0,968 6	0,555 3	0,555 8	0,558 5	0,557 4
	6	0,966 5	0,966 8	0,968 2	0,967 9	0,556 9	0,556 9	0,554 3	0,558 7
2,3	5 et 6	0,966 5	0,966 8	0,966 6	0,969 0	0,555 3	0,555 8	0,555 9	0,559 3
2,5	3 et 6	0,830 0	0,875 9	1,012 1	1,082 8	0,576 9	0,570 2	0,548 7	0,541 3
2,6	3 et 5	0,831 0	0,876 5	1,009 8	1,083 4	0,575 5	0,569 1	0,552 9	0,540 1
2,3,5	6	0,830 1	0,875 9	1,010 5	1,083 9	0,575 2	0,569 1	0,550 3	0,541 9
Non substitué	2, 3, 5 et 6	0,967 4				0,557 6			

TABLEAU II-13

INDICES DES DOUBLES LIAISONS DES P.BENZOQUINONES SUBSTITUÉES

Substituants	Liaison 2,3				Liaison 5,6			
	Cl	Br	CH_3	OCH_3	Cl	Br	CH_3	OCH_3
Place des substituants								
2	0,949 9	0,948 5	0,943 6	0,942 8	0,945 2	0,945 4	0,945 2	0,946 6
2,3.....	0,954 0	0,951 3	0,941 6	0,939 8	0,944 8	0,945 1	0,944 6	0,9476
2,5.....	0,949 4	0,948 2	0,943 1	0,943 7	0,949 4	0,948 2	0,943 1	0,943 7
2,6.....	0,949 4	0,948 2	0,943 1	0,943 7	0,949 4	0,948 2	0,943 1	0,9437
2,3,5	0,953 6	0,951 0	0,941 0	0,940 7	0,948 1	0,947 4	0,942 6	0,944 6
2,3,5,6	0,953 1	0,950 7	0,940 5	0,941 7	0,953 1	0,950 7	0,940 5	0,941 7
Non substitué ...	0,945 7				0,945 7			

d'un second atome d'halogène pour obtenir le dérivé disubstitué-2,3 se fait plus difficilement.

Nous avons pu vérifier, ainsi que le laissaient prévoir les diagrammes moléculaires, que les mêmes réactions, effectuées dans la série de l'anthraquinone-1,4, conduisaient à des résultats extrêmement voisins de ceux obtenus dans la série de la naphtoquinone-1,4 (*cf.* Troisième partie).

On admet généralement que l'addition d'une molécule d'halogène sur une liaison éthylénique débute par une attaque électrophile de l'ion X^-, dont la mise en liberté est favorisée par des catalyseurs tels que l'iode ou le chlorure ferrique ([97]). Toutefois, certains substituants, fixés sur la liaison éthylénique, sont susceptibles de transformer son caractère habituellement nucléophile en caractère électrophile ([95]) ; en particulier, le groupement carbonyle appartient à cette catégorie et les résultats obtenus dans l'halogénation des aldéhydes non saturés ont été interprétés à partir d'une attaque nucléophile de l'halogène ([95]). Il existerait, d'après REMICK, un point critique pour la transformation, sous l'influence des substituants, des propriétés nucléophiles des oléfines en caractère électrophile. Il est donc difficile de déterminer *a priori* le mécanisme d'halogénation des quinones vraies.

On peut cependant, à l'aide des diagrammes moléculaires, formuler un certain nombre de remarques à partir des résultats expérimentaux.

L'addition des halogènes sur la naphtoquinone-1,4 et l'anthraquinone-1,4 non substituées s'effectue sans catalyseur ; bien qu'aucune étude cinétique n'ait été faite, il semble que le brome se fixe plus facilement que le chlore, les réactions étant plus rapides avec le premier halogène. En accord avec les constatations faites par WHITE et ROBERTSON lors de l'halogénation de l'aldéhyde crotonique ([98]), cela semblerait indiquer, dans le cas des quinones non substituées, une attaque nucléophile de l'halogène.

Les méthyl-2 naphtoquinone-1,4 et méthyl-2 anthraquinone-1,4 fixent également très facilement le chlore et le brome, sans l'intervention de catalyseurs. Nous n'avons pas calculé les diagrammes de ces quinones substituées, mais les indices de structure obtenus pour la méthyl-2 p.benzoquinone (tableau II-12) montrent que la position 3 prend alors un excès de charge ; l'attaque des halogènes pourrait donc ici s'effectuer normalement par X^+.

Au contraire du groupement CH_3, les halogènes fixés en position 2 produisent, dans la molécule isolée, une accentuation du défaut de charge de la position 3, et sembleraient donc devoir favoriser une attaque nucléophile ; cependant, l'addition d'halogènes sur les halogéno-2 naphto-1,4 et anthra-1,4 quinones n'est pas possible : on obtient seulement les dérivés dihalogénés de substitution, avec des conditions expérimentales

plus énergiques et en présence d'iode, catalyseur d'une attaque électrophile. L'effet stérique global de l'halogène déjà fixé est peut être susceptible de jouer un rôle dans cette réaction.

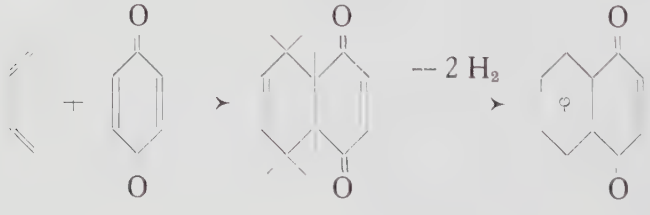
Il serait donc nécessaire d'étudier avec précision, pour un examen détaillé des réactions d'halogénation, les divers facteurs capables d'influer sur le mécanisme.

Dans le cas particulier de l'anthraquinone-1,4, on peut remarquer que les sommets méso ont des indices relativement voisins de ceux des sommets de la double liaison, bien qu'un peu moins accentués, Par ailleurs, les indices de charge indiquent les sommets du noyau éloigné du noyau quinonique comme étant les plus aptes à subir une attaque électrophile. Puisque l'addition s'effectue sur la double liaison, ces observations sembleraient en faveur d'une attaque nucléophile des halogènes, mais il faut cependant observer que les autopolarisabilités des sommets de cette dernière sont nettement plus fortes que celles des autres sommets (tableau II-11) ; les charges étant relativement voisines, la double liaison est donc vraisemblablement plus réactive quel que soit le type de l'attaque.

b) *Réactions de* DIELS-ALDER.

Les sommets des doubles liaisons du noyau quinonique par leurs indices de valence libre élevés et leur caractère électrophile, sont particulièrement aptes à conférer aux quinones vraies une réactivité philodiénique voisine de celle de l'anhydride maléique.

La p.benzoquinone et la naphtoquinone-1,4, ainsi que de nombreux dérivés substitués, ont été utilisés dans des réactions de DIELS-ALDER. Un chapitre entier d'un des volumes de la série *Organic Reactions* est consacré aux synthèses diéniques à partir de quinones ([99]). Le butadiène, par exemple, se fixe sur l'une des doubles liaisons de la p.benzoquinone pour donner une naphtoquinone hydrogénée, à partir de laquelle on obtient facilement la naphtoquinone.



Trois principaux types de diènes peuvent être fixés sur les doubles liaisons des quinones vraies. En série aliphatique, le butadiène et ses dérivés substitués constituent le premier groupe ; le second renferme des hydrocarbures conjugués cycliques, comme le cyclopentadiène, par exemple, qui conduisent à des dérivés d'addition contenant des ponts méthyléniques ; le troisième enfin, en série aromatique, comprend des acènes dont les sommets méso sont susceptibles de fixer des philodiènes. On a même pu, à partir du produit d'addition de la p.benzoquinone sur l'anthracène, passer à un hydrocarbure tridimensionnel, le triptycène ([100]).

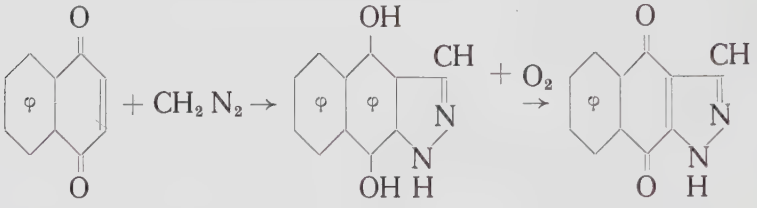
La p.benzoquinone peut donner, selon les conditions opératoires, des produits de mono- ou di-addition, puisqu'elle possède deux doubles liaisons identiques. La toluquinone conduit à une fixation sur la double liaison non substituée ([101]). Ce résultat est en accord avec les prévisions qu'on peut tirer de l'examen des tableaux II-12 et II-13 : on peut y voir, en effet, qu'une substitution en 2 par un groupement CH_3 modifie la structure de la molécule de telle manière que la double liaison non substituée (liaison 5,6) possède à la fois un indice de liaison et des indices de valence libre supérieurs à ceux de la liaison 2,3 ; de plus, seuls les sommets 5 et 6 gardent un caractère électrophile. Toutes ces conditions prédisposent nettement la liaison 5,6 à subir la fixation préférentiellement à la liaison 2,3. On pourrait penser que la présence du groupement CH_3 est susceptible de créer un empêchement à l'addition sur la double liaison qui le porte ; il n'en est rien puisque la méthyl-2, et même la diméthyl-2,3 naphtoquinones-1,4 donnent lieu à des synthèses diéniques ([101]). La fixation du diène nécessite alors des conditions un peu plus énergiques, en accord avec l'affaiblissement constaté pour l'aptitude philodiénique de la liaison 2,3 de la méthyl-2 p.benzoquinone. Les groupements méthyle angulaires sont ensuite éliminés pendant la déshydrogénation nécessaire pour passer à la quinone.

D'après les indices de structure contenus dans les tableaux II-12 et II-13, les halogènes, au contraire du groupe méthyle, conduiraient à augmenter la réactivité de la liaison substituée, et à affaiblir l'autre. En l'absence de faits expérimentaux précis, signalons simplement que FIESER indique dans son ouvrage que la présence d'halogènes ne gêne pas l'addition de diènes sur la naphtoquinone-1,4, et la favorise même sur la naphtoquinone-1,2, orthoquinone qui sort du cadre de notre étude des p.quinones.

L'activité philodiénique de l'anthraquinone-1,4 n'a pas été étudiée, mais la grande ressemblance de son noyau quinonique avec celui de la naphtoquinone-1,4 conduit à penser que les comportements de ces deux quinones doivent être très voisins.

c) *Autres réactions d'addition.*

La grande réactivité des doubles liaisons quinoniques permet l'addition d'autres réactifs. Les composés azotés non saturés, comme le diazométhane ou les azides conduisent à des dérivés qui s'isomérisent en dérivés hydroquinoniques et sont transformés en quinones par simple oxydation par l'air ([102]). Ainsi, le diazométhane réagit avec la naphtoquinone pour donner finalement la *lin*.naphtindazole quinone-4,9.



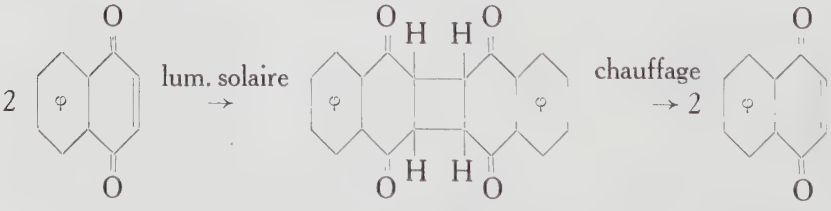
On obtient de même avec les azides des naphtotriazoles ([102]).

Une autre réaction d'addition caractéristique conduit à des époxydes par action de l'eau oxygénée en milieu alcalin ([101]).

d) *Polymérisations.*

Les indices de valence libre élevés des sommets des doubles liaisons des quinones vraies paraissent indiquer une aptitude à la polymérisation.

On sait depuis longtemps que le thymoquinone, sous l'action de la lumière solaire, donne la bithymoquinone ([103]), mais les réactions de photopolymérisation des quinones ont surtout été étudiées par SCHONBERG et ses collaborateurs ([104]). Ces auteurs ont obtenu des dimères incolores, susceptibles de redonner le monomère par simple chauffage, à partir de la naphtoquinone-1,4 et de la méthyl-2 naphtoquinone-1,4 par exemple. Ils attribuent à ces dimères des formules comportant un enchaînement cyclobutanique entre deux restes naphtoquinoniques.



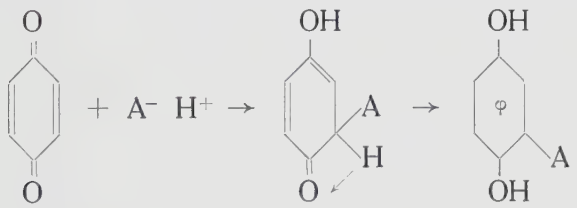
F. 125° F. 224° F. 125°

Ces réactions de photopolymérisation se rapprocheraient donc de celles observées avec les acènes, en particulier en série anthracénique ([105]). Récemment encore, un autre exemple de photopolymérisation de quinone vient d'être donné par FIESER à propos de la diméthyl-2,3 p.benzoquinone ([106]).

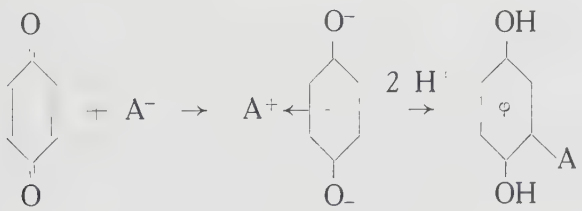
En outre, les quinones vraies sont également susceptibles de se polymériser en milieu acide ou basique. En milieu sulfurique, la toluquinone donne un polymère ([103]), cependant que la duroquinone se transforme, sous l'action de la potasse alcoolique en biduroquinone ([103]). La naphtoquinone conduit, en milieu acide, au triphtaloyl benzène ([107]). Le mécanisme de ces polymérisations ne paraît pas être connu de façon certaine.

C. — ADDITIONS 1,4

Ce type de réactions concerne la fixation sur les quinones vraies de réactifs de formule générale AH susceptibles de se scinder en A^+ et H^+. On admet généralement que ces réactifs s'additionnent aux extrémités du système constitué par l'un des carbonyles et la double liaison, d'où l'appellation générique d'additions 1,4. Le produit ainsi formé possède une structure dihydrobenzénoïde instable qui s'énolise en hydroquinone ([108]).



Cependant, DEWAR ([109]) admet un autre mécanisme passant par l'intermédiaire d'un complexe π.



Ces réactions conduisent donc à des dérivés de l'hydroquinone correspondant à la quinone de départ. Il s'agit bien d'une propriété caractéristique des quinones, car on n'obtient généralement pas ces dérivés à partir des hydroquinones elles-mêmes. Selon les cas, le produit final est une hydroquinone ou une quinone ; cela dépend du groupement fixé sur le noyau quinonique, par l'intermédiaire de son influence sur les propriétés d'oxydo-réduction. Si le groupement A abaisse le potentiel d'oxydo-réduction, l'hydroquinone formée est oxydée par la quinone initiale en excès ; dans le cas contraire, cette oxydation n'a pas lieu. Nous verrons des exemples de ces deux éventualités dans l'étude des réactions particulières.

Si l'on admet le mécanisme d'addition 1,4, le système formé par l'un des carbonyles et la double liaison est particulièrement apte à ce type de réactions. En effet, les extrémités de ce système sont constituées par l'oxygène portant une charge négative et par l'un des carbones positifs de la double liaison, capables de fixer respectivement H^+ et A^-. Etant donné que le carbone pauvre en électrons est généralement considéré comme plus apte à jouer le rôle d'accepteur que ne l'est l'oxygène à céder son excès d'électrons ([110]), on peut penser que la phase initiale de la réaction réside dans une attaque nucléophile par A^-. Ce mécanisme correspondrait d'ailleurs également à l'attaque initiale suivant le schéma de Dewar.

Cette question présente une certaine importance pour l'étude des p.benzoquinones substituées. Selon le mécanisme envisagé le point de fixation du groupement A est susceptible de varier. On verra plus loin que l'interprétation des divers cas est quelquefois difficile. Cependant, d'un point de vue général, on peut prévoir, à partir des indices de structure du tableau II-12, le point d'attaque du réactif, dans l'éventualité d'une addition de type 1,4 à caractère nucléophile initiale.

Pour la méthyl-2 p.benzoquinone, les charges, comme les valences libres, indiquent le sommet 5, alors que pour la méthoxy-2 p.benzoquinone, il y a ambiguïté entre les sommets 5 et 6 dont les indices sont très voisins. Par contre, pour les halogéno-2 p.benzoquinones, c'est le sommet 3 qui paraît le plus favorisé d'après les indices de structure ; Paoloni, dans son évaluation des énergies de localisation à partir de paramètres correspondant à peu près au cas de groupement méthyle, indique la position 5 comme la plus susceptible de subir une substitution nucléophile ([63]).

En ce qui concerne les trois dérivés disubstitués isomères (en 2,3, 2,5 et 2,6) dont les sommets libres sont équivalents dans chaque isomère, le dérivé 2,3 apparaît comme beaucoup plus réactif, si les substituants identiques sont CH_3 ou OCH_3, alors qu'il deviendrait le moins réactif,

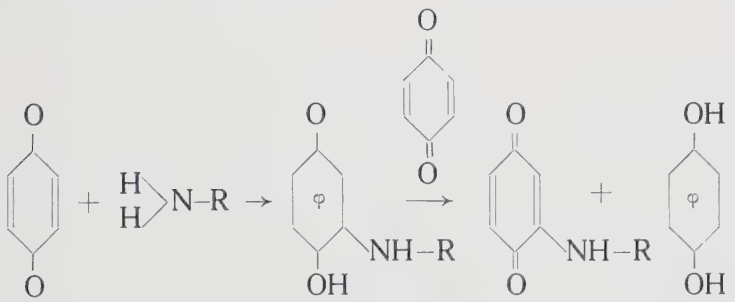
d'après les indices de charge, pour les quinones dihalogénées. Pour ces dernières, le dérivé 2,5 serait légèrement privilégié par rapport au dérivé 2,6.

Enfin, les dérivés trihalogénés devraient être plus réactifs que la p.benzoquinone elle-même, alors que l'aptitude réactionnelle des triméthyl et triméthoxy p.benzoquinones devrait être faible.

Ces considérations, tirées des indices statiques, sont relativement incertaines. Elles ne tiennent pas compte du déroulement de la réaction, du rôle du solvant, des catalyseurs ; de plus, le caractère nucléophile de l'attaque, pour vraisemblable qu'il soit, n'est pas démontré, non plus que le mécanisme de l'addition 1,4. Nous verrons cependant que dans de nombreux cas, ces prévisions rendent bien compte des résultats expérimentaux ; mais une étude plus précise du mécanisme de ces réactions serait nécessaire pour en préciser la nature.

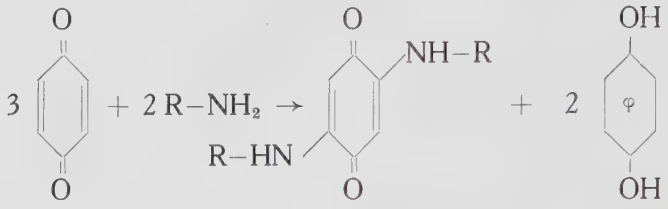
a) *Amination directe.*

Les amines primaires et secondaires, aliphatiques ou aromatiques, réagissent avec les quinones vraies, en solution aqueuse ou alcoolique. Comme le groupement aminé provoque un abaissement du potentiel d'oxydo-réduction, on obtient directement des aminoquinones, l'hydroquinone formée intermédiairement étant oxydée par l'excès de quinone n'ayant pas réagi.



Dans le cas de la p.benzoquinone, la fixation d'une molécule d'amine conduirait, après oxydation, à une amino-2 p.benzoquinone. Mais le groupement aminé doit provoquer une modification de la structure qualitativement comparable à l'effet produit par le groupement CH_3 ; la mono aminoquinone possède donc en position 5 un sommet plus réactif que ceux de la quinone non substituée et doit être capable de fixer une seconde molécule d'amine. Les résultats expérimentaux ([111, 112]) confirment

cette prévision : on obtient directement, conformément à la théorie, des diamino-2,5 p.benzoquinones. Il faut donc, pour préparer une molécule de ces aminoquinones, faire réagir trois molécules de quinone sur deux molécules d'amine selon le schéma réactionnel global :



La naphtoquinone-1,4 ne fixe par contre qu'une seule molécule d'amine selon un processus identique ([112]) ; cela est également en accord avec le fait que la position 3, seule position libre du noyau quinonique de l'aminoquinone formée, doit posséder, par analogie avec la position 3 de la méthyl-2 p.benzoquinone, un excès de charge qui lui enlève son caractère électrophile.

La toluquinone donne, en solution aqueuse, la substitution prévue en 5 ([113]) ; en solution alcoolique, la réaction s'écarte au contraire des prévisions théoriques pour conduire, à partir de la méthylamine, à la méthyl-2 di(méthylamino)-3,6 p.benzoquinone ([114]). Il faut toutefois remarquer que les indices de structure de la position 6 sont voisins de ceux de la position 5 ; les capacités réactives de ces sommets ne sont donc pas très différentes et, si l'attaque initiale se produit sur le sommet 6, un processus identique à celui envisagé pour la p.benzoquinone conduit à une seconde fixation en 3. Mais, comme le souligne Paoloni ([63]) le mécanisme de la réaction est à peu près inconnu ; les hypothèses émises n'ont donc, pour l'instant, qu'une valeur interprétative restreinte.

La réaction d'amination directe n'a pas été étudiée dans la série de l'anthraquinone-1,4, mais tout porte à croire que son comportement doit être voisin de celui de la naphtoquinone-1,4.

b) *Fixation d'alcools.*

Les quinones vraies fixent les alcools selon un processus pratiquement identique à celui de l'amination directe ([112]) ; on peut donc généraliser à ces réactions les commentaires précédents. On obtient des dérivés alcoxy de structures voisines des aminoquinones correspondantes. La seule différence essentielle réside dans la nécessité d'employer le chlorure

de zinc comme catalyseur. Ainsi que le fait remarquer FIESER ([112]), les alcools ne possédant qu'une réactivité moyenne, leur addition sur les quinones illustre la grande réactivité chimique de ces composés.

c) *Fixation de carbures aromatiques.*

En présence de chlorure d'aluminium, certains carbures aromatiques se fixent sur les quinones vraies pour donner, selon un mécanisme voisin des précédents, des aryl hydroquinones ([112]).

d) *Fixation d'hydracides.*

Les réactions d'addition d'hydracides n'ont lieu que dans la série de la p.benzoquinone. Sur la naphtoquinone, l'action des acides conduit, ainsi que nous l'avons vérifié, à des produits colorés amorphes.

L'acide iodhydrique est réduit par les p.benzoquinones et on n'obtient que de l'iode et une hydroquinone ([175]). Par contre, les acides chlorhdryique conduisent à des additions du type 1,4 ; on trouvera dans la troisième partie une étude de ces réactions portant sur un certain nombre de p.benzoquinones. Dans quelques cas, les réactions sont réversibles ([115]).

Au contraire des groupements amino ou alcoxy, les halogènes élèvent le potentiel d'oxydo-réduction des quinones. Le processus d'oxydation au sein même du milieu réactionnel décrit pour les aminoquinones n'a donc pas lieu ; on obtient des hydroquinones halogénées qu'une oxydation séparée peut ensuite transformer en quinone.

Mais d'autres réactions d'oxydo-réduction se produisent parfois au cours de la réaction (*cf.* Troisième partie) et viennent en compliquer les résultats. De plus, le solvant paraît susceptible d'influer la réaction (Troisième partie, p. 117), bien qu'aucune étude systématique de cet effet n'ait encore été faite.

Ces divers phénomènes rendent difficile l'interprétation des faits expérimentaux à partir des diagrammes. La méthyl-2 p.benzoquinone (toluquinone) conduit à la fixation attendue en 5. Mais il se forme également, avec l'acide chlorhydrique, un peu de chloro-3 toluquinone, bien que les indices de structure indiquent la position 3 comme nettement moins réactive que les deux autres sommets. De plus, pour les halogéno-2 p.benzoquinones, la seconde fixation s'effectue en 5, au lieu de se produire sur la position 3 prévue. Peut-être faudrait-il ici tenir compte d'un effet stérique de l'halogène ?

On peut sans doute rapprocher de l'action des hydracides la fixation de l'acide cyanhydrique sur la p.benzoquinone : on obtient la dicyano-2,3

hydroquinone et de l'hydroquinone non substituée ([116, 117]). Il y aurait donc, comme avec l'acide bromhydrique (Troisième partie, p. 123) un mécanisme complexe de réduction et d'addition.

e) *Autres additions de type* 1,4.

De nombreux autres corps, parmi lesquels les mercaptans, l'acide benzène sulfinique, les esters maloniques, les esters cyanoacétiques et acétoacétiques ([112]) sont susceptibles de se fixer par addition du type 1,4, tant sur les p.benzoquinones que sur les naphtoquinones-1,4. La méthyl-2 naphtoquinone-1,4 a particulièrement été étudiée, en tant que vitamine de remplacement. Dans presque tous les cas, on constate, conformément aux prévisions théoriques, que le groupe méthyle exerce un net effet de désactivation sur la position 3.

Un autre exemple de réaction de type 1,4 illustrant le caractère électrophile des sommets du noyau quinonique est l'addition de bisulfite de sodium ([112, 118]). Ce corps, bien connu en tant que réactif caractéristique de la fonction carbonyle, ne se fixe pas sur les C = O des quinones, mais conduit à des hydroquinones sulfonées selon le mécanisme décrit plus haut.

f) *Réaction de* THIELE.

La fixation d'anhydride acétique sur les quinones vraies, bien que ce réactif ne soit pas du type AH, rentre cependant dans le cadre des additions décrites ici ([112]). Par suite d'isomérisation et acétylation, elle conduit en définitive à des triacétoxybenzènes ou naphtalènes, selon la série de la quinone de départ ([112]).

Dans son article sur les relations entre la structure électronique et la réactivité chimique des p.benzoquinones, PAOLONI s'est tout particulièrement intéressé à cette réaction caractéristique ([63]). Les indices de structure contenus dans le tableau II-12, bien qu'ayant des valeurs numériques différentes de ceux publiés par cet auteur, classent les divers sommets de la méthyl-2 p.benzoquinone dans le même ordre. Cet ordre est également celui que donnent les valeurs des énergies de polarisation pour une substitution nucléophile ([63]) ; on obtient effectivement le méthyl-2 triacétoxy-1,4,5 benzène ([119]) prévu par la théorie. La méthoxy-2 p.benzoquinone, dont les sommets 5 et 6 ont des indices très voisins, conduit également à un dérivé-1,4,5 ([120]). Comme pour l'action des hydracides halogénés, la chloro-2 p.benzoquinone ne donne pas la fixation attendue en 3, mais en 5 ([121]).

En ce qui concerne les différents isomères disubstitués identiquement, les résultats concernant les diméthoxy p.benzoquinones ([120]) confirment que le dérivé 2,3 est nettement plus réactif que les deux autres, ainsi que l'indiquaient les indices de structure (*cf.* p. 88). Comme l'observe PAOLONI ([63]), l'absence de réactivité des isomères 2,5 et 2,6 ne peut être entièrement due à un effet stérique du groupement méthoxy. On peut remarquer que ces deux isomères possèdent sur leurs sommets libres, par ailleurs équivalents, un excès de charge relativement important. Sans attacher une importance considérable aux valeurs numériques pour les raisons signalées plus haut, ces observations paraissent cependant favorables à une attaque de caractère nucléophile de la part du réactif.

Les trois isomères diméthylés n'ont pas été étudiés en détail par les mêmes auteurs. ERDTMANN ([20]) indique que l'isomère 2,5 est plus réactif que l'isomère 2,6, alors que les indices de structure conduisaient à prévoir l'inverse. FIESER a effectué la réaction de THIELE sur les diméthyl-2,3 et -2,5 p.benzoquinones ([106]), mais ne fait pas de commentaires sur leurs réactivités relatives. On trouve dans les résultats expérimentaux de ce dernier travail les renseignements suivants :

diméthyl-2,3 triacétoxy-1,4,5 benzène : Rendement brut : 88 % en 2 heures.
— — Rendement net après purification : 71 %.
diméthyl-2,5 triacétoxy-1,3,4 benzène : Rendement brut : 99 % après 1 nuit.
— — Rendement net : 91 %.

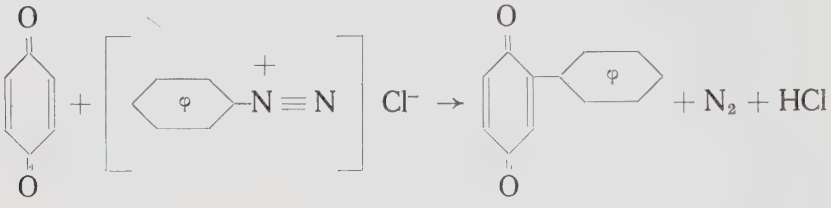
Il semblerait donc que l'isomère-2,3 soit un peu plus réactif, conformément aux prévisions. Il faut toutefois remarquer avec FIESER que la réactivité est très sensible à la nature du catalyseur utilisé ([106]). En accord également avec la théorie, la triméthyl-2,3,5 p.benzoquinone ne réagit pas avec l'anhydride acétique, à tel point que FIESER a pu utiliser cette propriété à des fins de séparations ([106]).

Un autre exemple intéressant, cité par PAOLONI ([63]) est celui des méthyl-2 méthoxy-3 et méthyl-2 méthoxy-5 p.benzoquinones. Les indices de structure conduisent à prévoir une fixation en position 5 pour le premier et en position 3 pour le second. Après saponification, oxydation et méthylation, on devrait donc obtenir dans les deux cas la méthyl-2 diméthoxy-3,5 p.benzoquinone, ce que confirment les résultats expérimentaux ([122]). Cependant, contrairement aux prévisions, l'isomère-2,5 est plus réactif que l'isomère-2,3.

D. — Réactions radicalaires.

Bien qu'il ne soit pas encore établi avec rigueur si la réactivité radicalaire des systèmes hétéroatomatiques dépend des seuls indices de valence libre ou fait intervenir au contraire également les charges ([93]), les valences libres élevées du noyau quinonique des quinones vraies paraissent prédisposer ces corps à subir des réactions radicalaires.

Effectivement, ces quinones se prêtent à des substitutions impliquant l'intervention de radicaux libres ; les sels de diazonium, par exemple, conduisent à des aryl quinones, avec élimination d'azote ([123]).



De même, les peroxydes d'acyles ou les tétraacylates de plomb permettent de préparer des quinones alcoylées sur le noyau ([124]). Cependant, des travaux récents, dus à Waters et ses collaborateurs ([125]) montrent qu'on obtient, avec les radicaux cyano-2 propyl-2 des éthers des hydroquinones correspondantes et concluent donc à une fixation sur l'oxygène. Plus récemment encore, Renbaum et Szwarc ([126]) font remarquer que la structure du profuit final ne saurait faire préjuger du point de fixation initial du radical puisqu'un réarrangement doit nécessairement accompagner cette fixation pour conduire à une molécule stable. A partir de leur étude de l'affinité des quinones pour le radical méthyle, ils suggèrent une attaque sur le noyau quinonique, plutôt que sur l'oxygène.

Ces mêmes auteurs constatent par ailleurs que la présence de groupements méthyle ou méthoxy fait décroître la réactivité des quinones, alors que les halogènes la font croître. On peut remarquer, à partir des indices de valence libre portés dans le tableau II-12, que les groupements méthyle ou méthoxy ont une tendance générale à provoquer une diminution des valences libres, tandis que les deux halogènes, au contraire, les font croître.

Si on porte sur un graphique, en prenant pour unité celle de la p. benzoquinone, les affinités des quinones vis-à-vis du radical méthyle définies par Renbaum et Szwarc ([126]), en fonction de la valeur moyenne des indices de valence libre des sommets non occupés dans les quinones étudiées, on obtient une relation pratiquement linéaire (*fig.* II-7). La

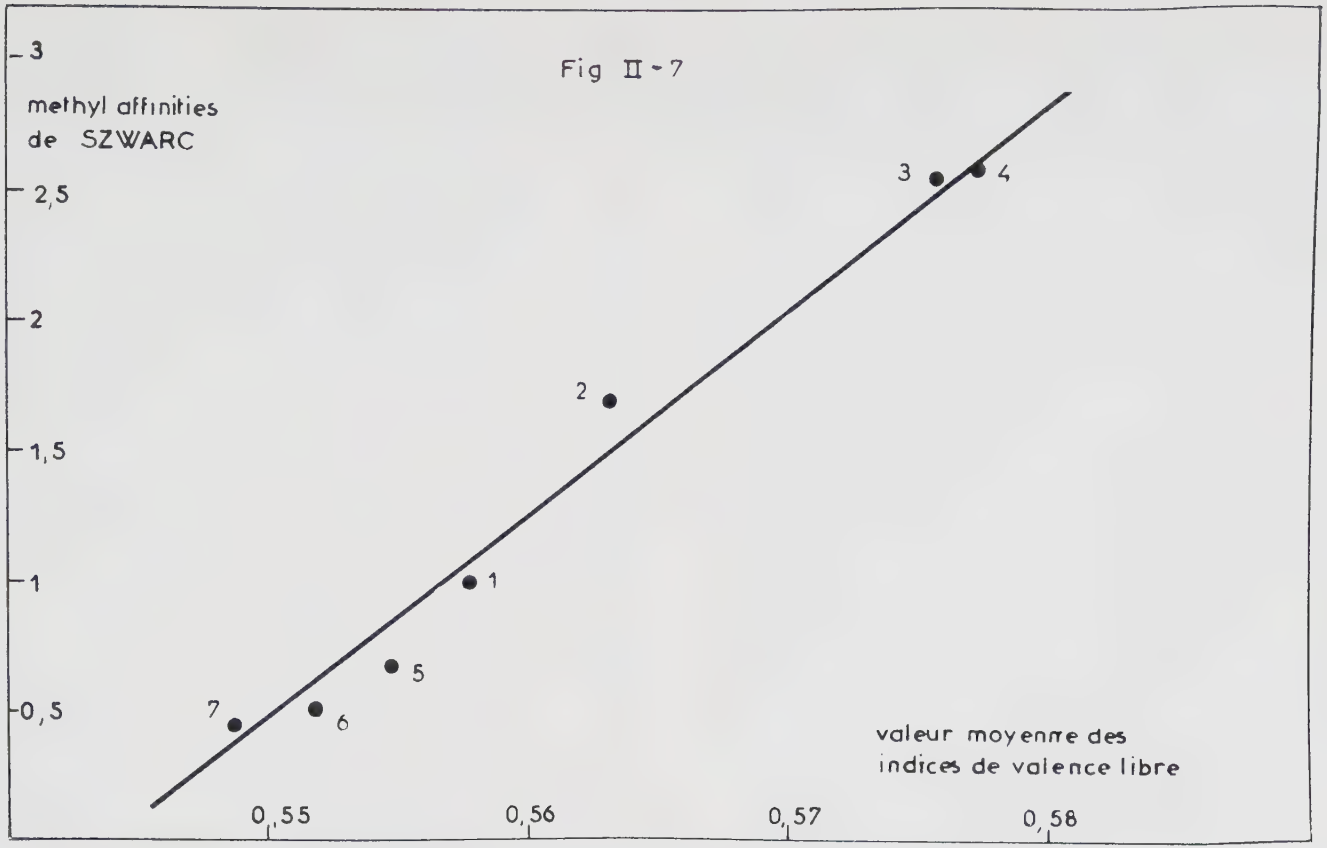


Fig. II-7. — **Relation entre les « methyl affinities » de SZWARC et la valeur moyenne des indices de valence libre des p.benzoquinones.**

1. Non substitué ; *2.* Chloro-2 ; *3.* Dichloro-2,6 ; *4.* Dichloro-2,5 ; *5.* Méthyl-2 ; *6.* Méthoxy-2 ; *7.* Diméthyl-2,5.

pente positive indique que les réactivités varient parallèlement à la valeur moyenne des indices de valence libre (*).

Cependant, il n'est pas possible de négliger complètement l'éventualité d'une attaque sur les oxygènes. La nature du radical est peut-être susceptible d'influer sur le point de fixation initial ; on peut en effet remarquer que les fixations sur le noyau quinonique proviennent de radicaux dérivés d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques ; au contraire, les radicaux utilisés par APARICIO et WATERS ([125]) portent des hétéro-atomes qui contribuent peut-être à modifier le mécanisme.

Les deux types de réaction ont d'ailleurs déjà été examinés d'un point de vue théorique par Mme A. PULLMAN et B. PULLMAN dans leur dernier ouvrage ([66]). Ils montrent que les valences libres de l'oxygène quinonique décroissent dans l'ordre p.benzoquinone, naphtoquinone-1,4, anthraquinone-9,10, qui correspond exactement au classement expérimental donné par APARICIO et WATERS. Cependant, bien que les valences libres des noyaux quinoniques de la p.benzoquinone et de la naphtoquinone-1,4 soient très voisines, on peut remarquer que la première de ces deux quinones présente quatre sommets équivalents, alors que la seconde n'en possède que deux ; cela explique peut-être que cette dernière soit moins réactive, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir les valences libres des oxygènes. L'anthraquinone-9,10 ne comporte plus de noyau quinonique à proprement parler, et les indices de valence libre des noyaux adjacents sont nettement plus faibles.

De plus, APARICIO et WATERS montrent que, pour les dérivés méthylés, les réactivités décroissent dans l'ordre : p.benzoquinone, méthyl-2, diméthyl-2,6, diméthyl-2,5. La prise en considération de la valence libre des oxygènes (qui varie en sens inverse de l'indice de liaison C = O) donnerait l'ordre opposé, puisque les groupements méthyle abaissent les indices de liaison $p_{c=o}$ des quinones. Par contre, les valeurs moyennes des valences libres des sommets non substitués donnent exactement le classement expérimental. Il semble donc bien que les réactions radicalaires des quinones dépendent des indices de valence libre du noyau quinonique.

E. — RÉACTIONS DIVERSES.

Alors que le noyau benzénique est très stable vis-à-vis des oxydants, le noyau quinonique s'ouvre sans difficultés. La p.benzoquinone est

(*) Cette relation liant la réactivité radicalaire à la valeur moyenne des indices de valence libre des sommets non substitués a été récemment justifiée par B. PULLMAN et S. DINER (Communication au Colloque international sur le calcul des fonctions d'onde moléculaires, Paris, octobre 1957).

oxydée par le peroxyde d'argent en acide maléique, anhydride carbonique, acide formique et oxyde de carbone ([126]). La naphtoquinone-1,4, soumise à des conditions un peu plus énergiques, donne de l'acide phtalique ([127]). Cette grande sensibilité à l'égard des oxydants est sans doute liée aux indices de valence libre du noyau quinonique ; en effet, les carbures aromatiques s'oxydent d'autant plus facilement qu'ils possèdent des indices de valence libre élevés ([128]) et il paraît vraisemblable qu'il en soit de même pour les quinones.

En milieu alcalin, l'oxygène de l'air suffit à provoquer l'oxydation ménagée des quinones vraies en hydroxyquinones ; un groupement OH est fixé sur le noyau quinonique ([129, 130]). Cette réaction s'accompagne de résinifications et son mécanisme est encore mal connu ; mais elle met en évidence, tout comme les réactions précédentes, la grande sensibilité des quinones vraies.

Enfin, les réactions typiquement électrophiles, comme la sulfonation et la nitration, n'ont lieu que très exceptionnellement avec les quinones vraies, confirmant ainsi leur caractère électrophile. On connaît quelques quinones nitrées ou sulfonées, mais elles ont été obtenues par des voies indirectes.

3° ÉTUDE DES QUINONES MÉSO

A. — Généralités.

Le simple examen des diagrammes moléculaires contenus dans les figures II-1 à II-3 montre que les quinones méso sont très différentes des quinones vraies.

En premier lieu, les doubles liaisons pratiquement localisées, caractéristiques des quinones vraies, disparaissent si l'on accole des noyaux aromatiques de part et d'autre du noyau quinonique (*cf.* p. 52). On peut en effet constater que l'indice de ces liaisons est diminué de près d'un tiers dans l'anthraquinone méso, par rapport à l'indice des liaisons correspondantes dans la p.benzoquinone.

D'autre part, le caractère électrophile propre au noyau quinonique est pratiquement disparu ; les charges des sommets libres sont nettement plus voisines de la valeur unitaire des hydrocarbures.

En outre, les indices de valence libre sont inférieurs à ceux des sommets des doubles liaisons des quinones vraies ; il en est de même des autopolarisabilités (tableau II-19).

Par contre, la caractéristique essentielle des quinones méso paraît être l'existence, déjà signalée, d'ensemble très proches du benzène ou

du naphtalène, à côté de deux C = O relativement isolés. De tels ensembles sont d'ailleurs également présents, ainsi que nous l'avons vu, dans la naphtoquinone-1,4 et l'anthraquinone-1,4, mais leur réactivité passe au second plan par rapport à celle de la double liaison quinonique.

On doit donc s'attendre à de très grandes différences dans le comportement chimique des deux classes de quinones. D'une manière générale, les quinones méso paraissent beaucoup moins réactives que les quinones vraies, pratiquement incapables de réaction d'addition, et beaucoup plus proches des hydrocarbures aromatiques. Elles sont susceptibles en outre de présenter une plus grande diversité de comportement, car leur réactivité va dépendre essentiellement de la nature des noyaux aromatiques adjacents.

Seule l'anthraquinone-9,10 a été très étudiée et nous allons voir que les résultats expérimentaux confirment ces considérations générales.

B. — Absence des réactions caractéristiques des quinones vraies.

Ainsi que le laissaient prévoir les diagrammes moléculaires, les quinones méso ne donnent pas les réactions d'addition décrites plus haut pour les quinones vraies et ne subissent pas de polymérisations.

Nous avons déjà signalé la très faible réactivité de l'anthraquinone-9,10 à l'égard des radicaux libres, au contraire des quinones vraies. Il faut cependant remarquer que la naphtacène-5,12 et la pentacène-6,13 quinones n'ont pas été étudiées du point de vue de leur comportement dans des réactions radicalaires. Ces quinones possèdent des indices de valence libre supérieurs à ceux de l'anthraquinone-9,10 et paraissent donc susceptibles d'être plus réactives.

Enfin, si le système réversible quinone hydroquinone existe encore dans la série des méso-anthraquinones, dont les potentiels d'oxydoréduction sont mesurables, on observe également des réductions irréversibles pouvant aller jusqu'à donner l'anthracène lui-même ([131, 132]). Des réactions semblables se produisent aussi avec la naphtacène quinone.

C. — Action des oxydants.

Au contraire des quinones vraies, l'anthraquinone-9,10 est remarquablement stable vis-à-vis des oxydants, en l'absence de substituants ([133]).

Il paraît vraisemblable de penser que les deux homologues supérieurs, par suite de l'existence des noyaux naphtaléniques possédant des indices de valence libre plus élevés, sont plus sensibles aux agents d'oxydation.

D. — Action des halogènes.

Les halogènes attaquent très difficilement l'anthraquinone-9,10. Il faut employer des conditions énergiques et on obtient des produits polyhalogénés ([134]). Ici encore, les homologues supérieurs paraissent susceptibles d'être plus réactifs.

E. — Substitutions électrophiles.

Les quinones méso, ainsi que le montrent les indices de charge, paraissent plus aptes que les quinones vraies à subir des réactions électrophiles. Toutefois, les charges des noyaux sont légèrement inférieures à l'unité et on doit donc s'attendre à une réactivité plus faible que celle des hydrocarbures aromatiques correspondant aux noyaux adjacents.

Les résultats expérimentaux concernant l'anthraquinone-9,10 confirment ces prévisions. Des réactions de Friedel et Crafts ne semblent pas avoir été effectuées, mais on peut nitrer ou sulfoner l'anthraquinone, en utilisant des conditions suffisamment énergiques ([35]).

La nitration s'effectue sur les sommets voisins des carbonyles pour donner la nitro-1 anthraquinone-9,10 à côté de quantités appréciables de dérivés dinitrés-1,5 et -1,8 ([135]). L'acide sulfurique fumant conduit à l'introduction du groupe SO_3H sur le sommet 2 et les sommets symétriques : on prépare ainsi les acides anthraquinone sulfoniques-2, -2,6 et -2,7. Cependant, en présence de sels de mercure, la réaction de sulfonation s'effectue sur les sommets voisins des carbonyles et conduit à l'acide anthraquinone sulfonique-1. L'introduction, dans les mêmes conditions, d'un second substituant permet d'obtenir principalement les isomères-1,5 et -1,8 à côté d'une petite quantité d'isomères-1,6 et -1,7.

Ces réactions illustrent bien le caractère des noyaux benzéniques adjacents de l'anthraquinone, tel qu'il ressort des diagrammes moléculaires. En effet, les charges et les indices de valence libre des sommets, de même que leurs autopolarisabilités (tableau II-11) ont des valeurs très voisines : les charges indiquent le sommet 2 comme le plus apte à une substitution électrophile, alors que les indices de valence libre et les autopolarisabilités font apparaître une plus grande capacité réactionnelle du sommet 1. On conçoit donc que les conditions expérimentales puissent modifier aisément le point d'attaque.

4° ÉTUDE DU C = O QUINONIQUE

La caractéristique commune des quinones est l'existence de groupements carbonyles faiblement conjugués avec le reste de la molécule ; la différence entre les quinones vraies et les quinones méso est très faible, si l'on ne considère que les indices de structure du groupement C = O.

TABLEAU II-14

INDICES DE STRUCTURE DES CARBONYLES DES P.QUINONES POLYCYCLIQUES

Quinone	q_c	q_o	$q_o + q_c - 2$	$q_o - q_c$	$p_{c=o}$	F_c
P.benzoquinone	0,693 6	1,371 5	0,065 1	0,677 9	0,880 3	0,394 3
Naphtoquinone-1,4	0,690 3	1,375 1	0,065 4	0,684 8	0,882 3	0,403 4
Anthraquinone-1,4	0,691 4	1,377 7	0,069 1	0,686 3	0,880 5	0,399 8
Anthraquinone-9,10	0,686 7	1,376 8	0,063 5	0,690 1	0,885 2	0,416 0
Naphtacène-5,12 quinone.	0,687 6	1,378 6	0,066 2	0,691 0	0,883 8	0,413 5
Pentacène-6,13 quinone ..	0,688 5	1,380 3	0,068 8	0,691 8	0,882 6	0,410 8

Le tableau II-14 contient les diverses grandeurs relatives aux groupements C = O des quinones polycycliques linéaires non substituées. La somme des charges du carbone et de l'oxygène est supérieure à 2. Cet excès représente la charge prise aux cycles par chaque carbonyle et on peut voir qu'il reste pratiquement constant d'un composé polycyclique à l'autre. Par contre, l'accolement successif de noyaux fait croître la séparation des charges du carbone et de l'oxygène : la quantité $q_o - q_c$ augmente régulièrement. L'indice de valence libre du carbone des groupements C = O augmente par accolement de noyaux adjacents au noyau quinonique, pour diminuer ensuite si l'on augmente la chaîne polynucléaire.

Le tableau II-15 contient les renseignements correspondants pour quelques p.benzoquinones à substituants identiques. Les halogènes, substituants électronégatifs, provoquent une diminution de la valeur moyenne de la charge prise au cycle par les carbonyles, alors que les substituants CH_3 et OCH_3, qui envoient des électrons au cycle, provoquent une augmentation. L'excès de charge varie dans le même sens que la conjugaison de la liaison C = O ; ainsi, pour la chloro-2 p.benzoquinone, l'indice de la liaison 1,7 diminue tandis qu'il augmente, alors qu'on observe le contraire pour la liaison 4,8. La séparation des charges des carbonyles varie également parallèlement à la conjugaison de la liaison C = O. Enfin, les valences libres du carbone sont croissantes en même temps que l'indice de liaison $p_{c=o}$.

La réactivité des carbonyles envers les réactifs caractéristiques de la fonction C = O doit, en principe, augmenter avec la diminution de la conjugaison de ces groupements. Cette diminution entraîne, ainsi que nous venons de le voir, un abaissement de la séparation des charges et une augmentation de l'indice de valence libre du carbone, parallèlement à l'accroissement de l'indice de liaison. En accord avec ces remarques, il est bien connu depuis longtemps que la anthraquinone-9,10, dont

TABLEAU II-15

INDICES DE STRUCTURE DES CARBONYLES DES P.BENZOQUINONES SUBSTITUÉES

(Liaisons 1,7 et 4,8)

Substituants →		q_c				q_o			
Place du substituant	Liaison C = O	Cl	Br	CH_3	OCH_3	Cl	Br	CH_3	OCH_3
2	1,7	0,691 2	0,692 0	0,689 4	0,699 2	1,376 7	1,374 8	1,377 7	1,361 5
	4,8	0,692 0	0,692 5	0,694 0	0,694 9	1,360 0	1,363 9	1,374 8	1,381 6
2,3	1,7 et 4,8	0,689 6	0,691 0	0,689 9	0,700 6	1,365 2	1,367 2	1,381 0	1,371 5
2,5	1,7 et 4,8	0,689 6	0,691 0	0,689 9	0,700 6	1,365 2	1,367 2	1,381 0	1,371 5
2,6	1,7	0,688 8	0,690 5	0,685 2	0,704 9	1,381 9	1,378 1	1,383 9	1,351 4
	4,8	0,690 4	0,691 5	0,694 5	0,699 3	1,348 5	1,356 2	1,378 1	1,391 6
2,3,5	1,7	0,688 0	0,689 9	0,690 3	0,702 9	1,353 7	1,359 5	1,384 2	1,381 5
	4,8	0,687 2	0,689 5	0,685 7	0,706 2	1,370 4	1,370 5	1,387 1	1,361 4
2,3,5,6	1,7 et 4,8	0,685 6	0,688 4	0,686 2		1,358 5	1,362 8	1,390 4	
Non substitué	1,7 et 4,8	0,693 6				1,371 5			
		$q_c + q_o - 2$				$q_o - q_c$			
2	1,7	0,067 9	0,066 8	0,067 1	0,060 7	0,685 5	0,682 8	0,688 3	0,662 3
	4,8	0,052 0	0,056 4	0,068 8	0,076 5	0,668 0	0,671 4	0,680 8	0,686 7
2,3	1,7 et 4,8	0,054 8	0,058 2	0,070 9	0,072 1	0,075 6	0,675 2	0,691 1	0,670 9
2,5	1,7 et 4,8	0,054 8	0,058 2	0,070 9	0,072 1	0,675 6	0,675 2	0,691 1	0,670 9
2,6	1,7	0,070 7	0,068 6	0,069 1	0,056 3	0,693 1	0,687 6	0,698 7	0,646 5
	4,8	0,038 9	0,047 7	0,072 6	0,090 9	0,658 1	0,665 7	0,683 6	0,692 3
2,3,5	1,7	0,031 7	0,049 4	0,074 5	0,084 4	0,665 7	0,669 6	0,693 9	0,678 6
	4,8	0,057 7	0,060 0	0,072 8	0,067 6	0,682 8	0,681 0	0,701 4	0,654 8
2,3,5,6	1,7 et 4,8	0,044 1	0,051 2	0,076 6		0,672 9	0,674 4	0,704 2	
Non substitué	1,7 et 4,8	0,065 1				0,677 9			

TABLEAU II-15 *(suite)*

Substituants		$p_{C=O}$				F_c			
		Cl	Br	CH_3	OCH_3	Cl	Br	CH_3	OCH_3
Place du substituant	Liaison C = O								
2	1,7	0,878 1	0,879 0	0,876 8	0,885 2	0,384 2	0,387 1	0,393 5	0,401 2
	4,8	0,886 8	0,884 6	0,878 4	0,874 8	0,408 5	0,403 3	0,388 5	0,379 5
2,3	1,7 et 4,8	0,884 6	0,883 2	0,874 9	0,879 7	0,399 8	0,397 5	0,388 8	0,388 4
2,5	1,7 et 4,8	0,884 6	0,883 2	0,874 9	0,879 7	0,399 8	0,397 5	0,388 8	0,388 4
2,6	1,7	0,876 0	0,877 6	0,873 3	0,890 2	0,375 5	0,381 4	0,394 1	0,410 7
	4,8	0,893 2	0,888 9	0,876 5	0,869 3	0,424 0	0,413 6	0,383 5	0,366 1
2,3,5	1,7	0,891 0	0,887 5	0,873 0	0,874 2	0,415 3	0,407 9	0,384 1	0,375 0
	4,8	0,882 4	0,881 9	0,871 4	0,884 6	0,391 1	0,391 7	0,389 4	0,397 3
2,3,5,6	1,7 et 4,8	0,888 8	0,886 1	0,869 5		0,406 6	0,402 1	0,384 9	
Non substitué	1,7 et 4,8	0,880 3				0,394 3			

TABLEAU II-16

RÉACTIVITÉ DES P. BENZOQUINONES SUBSTITUÉES DANS LES RÉACTIONS D'OXIMATION

P. benzoquinone	Liaison C = O réactive prévue	Liaison C = O réactive expérimentale	P. benzoquinone	Liaison C = O réactive prévue	Liaison C = O réactive expérimentale
Chloro-2	4,8	4,8	Méthoxy-2	1,7	1,7
Dichloro-2,6 ...	4,8	4 8	Diméthoxy-2,6	1,7	1,7
Trichloro-2,3,5 .	1,7	—	Triméthoxy	4,8	—
Méthyl-2.....	Indices très voisins	1,7 et 4,8	Méthyl-2 chloro-5..	1,7	1,7
Diméthyl-2,6 ...	*id.*	4,8	Méthyl-2 chloro-6..	4,8	4,8
Triméthyl	*id*	1,7	Méthyl-2 bromo-5 .	1,7	1,7
Bromo-2	4,8	4,8	Méthyl-2 dichloro-3,5	1,7	1,7
Dibromo-2,6 ..	4,8	4,8	Méthyl-2 dichloro-3,6	Indices très voisins	4,8
			Méthyl-2 bromo-6 .	4,8	4,8

les = O ont l'indice de liaison le plus élevé de la série, possède un caractère de dicétone nettement plus marqué que les termes inférieurs ([136]).

En ce qui concerne les dérivés substitués de la p.benzoquinone, la nature du réactif utilisé doit jouer un rôle important. Si le groupement nucléophile susceptible de se fixer sur le carbone électrophile du groupement carbonyle est trop encombrant, la présence de substituants au voisinage peut, par effet stérique, diriger la réaction sur le carbonyle théoriquement moins réactif. Ainsi, SMITH et IRWIN ([137]) ont montré que la nitro-2 phénylhydrazine se fixe sur le carbonyle le moins empêché. Mais, pour des réactifs moins encombrants comme l'hydroxylamine, cet effet stérique, bien que non négligeable, doit être moindre, et on peut tenter de prédire la place de l'oximation directe, lorsque les deux carbonyles ne sont pas équivalents. Le tableau II-16 permet de comparer ces prévisions aux résultats expérimentaux tirés du traité de GRIGNARD ([138]). L'accord est aussi satisfaisant que possible. Les seules ambiguïtés concernent les quinones méthylées, pour lesquelles nous avons précisément trouvé, pour les deux carbonyles, des indices de structure très voisins.

5° RÉACTIONS DES QUINONES AVEC LES ORGANO-MAGNÉSIENS

Etant donné la nature particulière des composés en présence, on peut s'attendre à des réactions complexes : les organo-magnésiens peuvent, en effet, réagir suivant plusieurs mécanismes, et les quinones, surtout les quinones vraies, seront particulièrement aptes à favoriser ces diverses possibilités.

La fixation normale d'un réactif de GRIGNARD sur un carbonyle cétonique conduit, après hydrolyse, à un alcool tertiaire qui porte ici le nom de quinol. On peut rapprocher cette fixation, pour les p.quinones, de l'étude de l'oximation qui précède : le groupe nucléophile R se fixe sur le carbone et le reste MgX électrophile sur l'oxygène. Mais, à côté de cette fixation « normale », certaines quinones, en particulier les quinones vraies, peuvent donner lieu à des additions du type 1,4 (*cf.* p. 93). De telles additions, après hydrolyse, conduisent à des énols, qui s'isomérisent en composé carbonylé. En outre, les organo-magnésiens sont des réducteurs et peuvent donner lieu à des réactions d'oxydo-réduction avec les quinones. Enfin, la liaison carbone-magnésium est relativement faible et par conséquent susceptible de subir une scission homolytique mettant en jeu des radicaux libres ; les quinones peuvent également subir une attaque radicalaire, suivie de phénomènes complexes dus à la combinaison des radicaux formés.

On voit donc que les organo-magnésiens sont en principe capables de mettre en jeu les principaux types de réaction des quinones, surtout dans le cas des quinones vraies. Dans la série des quinones méso, les réactions doivent être un peu plus simples : en effet, ces quinones possèdent des potentiels d'oxydo-réduction très faibles et ne sont capables de donner éventuellement des additions du type 1,4 que lorsqu'il existe un ensemble naphtalénique à côté du noyau quinonique.

Dans leur ouvrage récent *Grignard Reactions of nonmetallic substances*, KHARASCH et REINMUTH ([139]) ont consacré un chapitre aux réactions des quinones. Le comportement de ces corps est très complexe : tous les types de réactions envisagés ont été effectivement mis en évidence et on n'obtient généralement, à quelques exceptions près, que de très faibles pourcentages de produits isolables. Dans la plupart des cas, la partie principale des produits de réaction consiste en des huiles non identifiées ([139]). On trouvera les détails concernant un certain nombre de réactions individuelles dans l'ouvrage cité. Dans l'ensemble, les réactions sont, comme prévu, plus simples avec les quinones méso, mais la pentacène quinone peut cependant fixer le groupement hydrocarboné sur le noyau voisin du noyau quinonique, selon un processus d'addition 1,4 ([140]).

Ici encore, les considérations tirées de l'étude théorique facilitent donc la compréhension des faits expérimentaux et permettent d'en prévoir la complexité.

TROISIÈME PARTIE

PRÉPARATIONS ET ÉTUDES CHIMIQUES
EFFECTUÉES AU COURS DE CETTE ÉTUDE

INTRODUCTION

Pour les besoins de l'étude infra-rouge, il a été nécessaire de préparer un certain nombre de quinones, en particulier des dérivés halogénés. Dans la série de la p. benzoquinone, les observations faites nous ont conduit à un examen plus systématique des réactions accompagnant la fixation d'hydracides halogénés ; il a été possible de mettre en évidence le rôle des phénomènes d'oxydo-réduction dans les réactions secondaires et d'expliquer ainsi l'ensemble des faits expérimentaux.

D'autre part, ainsi que nous l'avons déjà signalé, l'anthraquinone-1,4 a été peu étudiée et les dérivés substitués sont pratiquement inconnus. Désireux d'étendre l'étude infra-rouge des quinones vraies substituées à la série de l'anthraquinone-1,4, nous avons entrepris la préparation de dérivés halogénés de cette quinone. On peut les obtenir par une généralisation des méthodes utilisées pour les naphtoquinones-1,4, ainsi que le laissaient prévoir les diagrammes moléculaires. Mais des recoupements de structure étaient nécessaires et nous avons, d'une part, cherché à synthétiser ces dérivés par des réactions permettant de préciser l'emplacement des substituants et, d'autre part, largement utilisé la comparaison des spectres infra-rouges avec ceux de composés homologues présentant les mêmes caractéristiques de structure. Limité à quelques composés substitués, cet examen de la série de l'anthraquinone-1,4 est donc encore très fragmentaire.

Les diverses préparations effectuées dans chaque série vont faire l'objet des chapitres suivants. Les préparations déjà connues seront brièvement indiquées ; nous exposerons d'une manière plus détaillée les parties originales.

CHAPITRE PREMIER

SÉRIE DE LA P.BENZOQUINONE

Dans cette série, nous avons essentiellement examiné la fixation d'hydracides halogénés sur un certain nombre de quinones. Ce type de réactions a tout d'abord été étudié par SARAUW [141] à la fin du siècle dernier. Par action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique sur la p.benzoquinone et quelques-uns de ses dérivés, il obtenait des hydroquinones halogénées qui conduisaient, par oxydation, aux halogénoquinones correspondantes. Depuis, d'autres auteurs, en particulier CONANT et FIESER [142], ont utilisé cette méthode à des fins de préparation de quinones halogénées, mais aucune étude systématique d'ensemble n'a été effectuée.

Il est toutefois bien connu que les hydroquinones halogénées ne peuvent être, en général, obtenues directement par action des halogènes sur l'hydroquinone ou ses dérivés. Il est nécessaire de partir de la quinone pour préparer des hydroquinones halogénées. Ainsi, l'action du chlore sur la p.benzoquinone donne la dichloro-2,3 hydroquinone, alors que l'addition d'hydracide sur la quinone conduit à la chloro-2 hydroquinone. Il s'agit, dans ce dernier cas, d'une addition du type étudié dans la partie théorique sous la dénomination d'addition 1,4.

SARAUW [141] avait déjà constaté que le comportement de l'acide bromhydrique était plus complexe que celui de l'acide chlorhydrique. La comparaison des divers résultats va permettre de généraliser cette observation et d'en proposer une explication.

1° RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE UTILISÉE.

Nous avons repris la méthode de SARAUW, qui consiste à faire passer un courant d'hydracide gazeux sec dans une solution chloroformique de quinone. On obtient ainsi généralement un précipité blanc d'hydro-

quinone halogénée ; dans certains cas, l'hydroquinone reste en solution et il faut procéder à l'évaporation sous vide du solvant.

Le produit obtenu est ensuite oxydé par le mélange sulfochromique et on isole la quinone, soit par filtration, soit par extraction à l'éther. Dans les cas où il se forme plusieurs hydroquinones, il n'a généralement pas été possible de les séparer par cristallisation fractionnée, ainsi que SARAUW l'avait déjà observé ; par contre, après oxydation, la séparation des quinones correspondantes est relativement plus aisée.

Les bandes d'absorption caractéristiques des vibrations $\nu_{c=o}$ ont été utilisées d'une manière très générale, pour confirmer l'identité des échantillons d'un même produit, obtenus au cours de réactions différentes.

B. — Action de l'acide chlorhydrique.

a) *Sur la p.benzoquinone.*

Nous avons utilisé, après recristallisation, le produit commercial : F. = 116° (litt. F. = 115-116° [143]).

Au cours du passage de l'hydracide, il se forme tout d'abord un précipité noir de quinhydrone (144), qui est peu à peu transformé en précipité blanc d'hydroquinone. La chloro-2 hydroquinone se présente sous forme de microcristaux blancs ; le rendement est quantitatif : F. = 107° (litt. F. = 106° [143]).

Après oxydation et extraction à l'éther, on concentre la solution éthérée pour obtenir la chloro-2 p.benzoquinone sous forme d'un solide jaune. Une recristallisation dans le benzène donne de beaux cristaux jaunes qui fondent à 57° (litt. F. = 56-57° [143]). Le rendement à l'oxydation est de 50 %.

b) *Sur la chloro-2 p.benzoquinone.*

α) *Dans le chloroforme.* — Le passage du courant d'acide chlorhydrique provoque un changement de coloration du jaune au brun, sans toutefois donner de précipité noir. Au bout de trois quarts d'heure environ, on obtient un précipité blanc d'hydroquinone qui, lavé et séché, fond à 163-165°. On trouve dans la littérature des points de fusion variant de 165 à 172° pour la dichloro-2,5 p.benzohydroquinone (145). Le rendement est de 90 %.

Par oxydation sulfochromique (142), on obtient un précipité jaune abondant. Après filtration, une extraction à l'éther permet de retirer encore un peu de produit de la solution oxydante. Une recristallisation dans le chloroforme conduit à de petits cristaux jaunes de dichloro-2,5

p.benzoquinone, en forme de losanges : F. = 161° (litt. F. = 161° [143]). Rendement final : 60 %.

β) *Dans l'éther.* — On trouve dans la littérature des renseignements contradictoires au sujet de l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution éthérée de chloro-2 p.benzoquinone. Oliveri et Tortorici (146) ont obtenu de la dichloro-2,3 hydroquinone, alors que Den Hollander, dans des conditions apparemment identiques (147) isolait un mélange d'hydroquinones difficile à fractionner, mais qui donnait, par oxydation, les dichloro-2,5 et -2,6 p.benzoquinones. Conant et Fieser (142), en reprenant cette réaction, parvenaient à un mélange de dichloro-2,3 hydroquinone et de chloro-2 hydroquinone. La réaction semble donc être compliquée par l'utilisation de l'éther comme solvant, à la place du chloroforme.

Les résultats obtenus avec ce dernier solvant étant plus simples, nous avons tenu à vérifier le comportement complexe des solutions éthérées, en utilisant les mêmes conditions expérimentales. Après plusieurs heures de passage du gaz chlorhydrique, la solution de chloro-2 p.benzoquinone s'est nettement décolorée, mais aucun précipité n'est apparu. Après évaporation sous vide, on isole un produit blanc : F. = 145°. Les dichloro-2,3, -2,5 et -2,6 hydroquinones fondent respectivement à 170° (145), 165 à 172° (145) et 156 à 164° (145) ; on obtient donc très vraisemblablement un mélange.

Au cours de l'oxydation, il précipite un produit jaune qui, après recristallisation dans le chloroforme, forme de beaux cristaux jaunes semblables aux précédents et fondant comme eux à 161°. Le rendement final en dichloro-2,5 p.benzoquinone est de 40 % environ.

Cependant, une extraction à l'éther permet de retirer de la solution oxydante une petite quantité d'un produit jaune brun qui, après recristallisation dans le chloroforme, donne des cristaux jaunes fondant à 96-98°. La dichloro-2,3 p.benzoquinone, préparée par une autre méthode due à Conant et Fieser (142), fond à 100°. Le mélange des deux produits fond à 96-97°. Il se confirme donc ainsi que l'on puisse obtenir également, avec un faible rendement (10 %), la dichloro-2,3 hydroquinone à côté de la dichloro-2,5 hydroquinone, en effectuant l'action de l'acide chlorhydrique avec l'éther comme solvant.

c) *Sur les dichloro p.benzoquinones.*

α) *Dichloro-2,3 p.benzoquinone.* — On prépare tout d'abord la dichloro-2,3 p.benzoquinone suivant la méthode utilisée par Conant et Fieser (142) : un courant de chlore donne avec une solution acétique de p.benzohydroquinone la dichloro-2,3 hydroquinone qu'une oxydation

sulfochromique transforme en dichloro-2,3 p.benzoquinone. Le produit final se présente sous la forme de cristaux jaunes : F. = 100° (CONANT et FIESER : F. = 100°).

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur ce corps en solution chloroformique donne, au bout d'une heure environ, un précipité blanc d'hydroquinone fondant à 130°. Ce produit brut correspond à la trichloro-hydroquinone attendue (F. = 137° [145]).

Après oxydation, on isole un précipité jaune de trichloro p.benzoquinone qu'on recristallise dans le chloroforme : F. = 168-170° (litt. F. = 170° [143]). Le rendement en hydroquinone est de 60 %, en quinone de 45 %.

β) *Dichloro-2,5 p.benzoquinone.* — On utilise la dichloro-2,5 p.benzoquinone obtenue à partir de la chloro-2 p.benzoquinone. L'action de l'acide chlorhydrique donne un précipité blanc difficile à purifier et fondant à 210-215°. La trichloro hydroquinone fond à 137° ([145]) et la tétrachloro-hydroquinone à 232° ([145]) : il s'agit donc vraisemblablement de tétrachloro-hydroquinone impure, obtenue avec un rendement de 20 %.

Le produit de l'oxydation sulfochromique, recristallisé dans le chloroforme, donne des paillettes jaunes de tétrachloro p.benzoquinone (chloranile) fondant à 290-292° (litt. F. = 290° [143]), identifiée avec un échantillon authentique.

Après séparation du précipité blanc d'hydroquinone de la solution chloroformique et concentration de cette dernière, on obtient un autre précipité blanc fondant vers 130° et correspondant à la trichloro-hydroquinone (F. = 137° [145]). Rendement 80 %.

L'oxydation de ce corps conduit, après recristallisation dans le chloroforme, à un produit jaune identique à la trichloro p.benzoquinone : F. = 169-170°.

La fixation de l'acide chlorhydrique sur la dichloro-2,5 p.benzoquinone permet donc d'isoler, après oxydation, de la tétrachloro p.benzoquinone avec un rendement de 15 % et de la trichloro p.benzoquinone avec un rendement de 65 %.

γ) *Dichloro-2,6 p.benzoquinone.* — La dichloro-2,6 p.benzoquinone a été obtenue par oxydation sulfochromique de l'amino-4 dichloro-2,6 phénol ([148]) et se présente sous la forme d'aiguilles jaunes fondant à 121° (litt. F. = 121° [143]).

Par action de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité blanc cristallisé fondant vers 225°, et donnant par oxydation du chloranile : F. =292° (litt. F. = 290° [143]). Rendement : 25 %.

La solution chloroformique ayant subi l'action du gaz chlorhydrique est ensuite concentrée et il vient un précipité de trichloro-hydroquinone

fondant à 135-138°, qui conduit finalement à la trichloro p.benzoquinone avec un rendement de 22 % : F. = 168°.

L'action de ClH sur la dichloro-2,6 p.benzoquinone ressemble donc à la réaction obtenue avec la dichloro-2,5 p.benzoquinone. Seuls les rendements diffèrent.

d) *Sur la trichloro p.benzoquinone.*

On utilise la quinone obtenue lors des réactions qui précèdent. Le courant de ClH gazeux donne un précipité de fines aiguilles blanches de tétrachloro p.benzohydroquinone : F. = 232° (litt. F. = 232° [145]). Rendement : 85 %.

L'oxydation conduit tout naturellement au chloranile sous forme de fines aiguilles jaune pâle fondant, après recristallisation dans le chloroforme, à 292° (litt. F. = 290° [143]). Rendement : 70 %.

e) *Sur la tétrachloro p.benzoquinone.*

Le passage prolongé d'un courant de ClH sur une solution chloroformique de chloranile ne modifie en rien son aspect. Après concentration, on récupère la quinone inaltérée. Il n'y a donc aucune réaction.

f) *Sur la bromo-2 p.benzoquinone* ([149]).

On utilise la bromo-2 p.benzoquinone provenant de l'action de BrH sur la p.benzoquinone (voir plus loin). Après passage du courant d'acide chlorhydrique dans la solution chloroformique de cette quinone, il se forme un précipité blanc qui fond à 160-162°. La chloro-2 bromo-5 p.benzohydroquinone fond à 171-172° ([145]).

L'oxydation donne un produit jaune cristallisé qui fond à 171° après recristallisation dans le chloroforme et correspond bien à la chloro-2 bromo-5 p.benzoquinone (litt. F. = 172° [150]). Rendement : 60 % en hydroquinone et 35 % en quinone.

Comme lors de l'action de ClH sur la chloro-2 p.benzoquinone dans le chloroforme, le second atome d'halogène se fixe en para par rapport au premier.

g) *Sur la toluquinone (méthyl-2 p.benzoquinone)* ([151]).

On utilise la quinone commerciale (British Drugs House), produit jaune fondant à 69° (litt. F. = 69° [143]).

Après une coloration brune transitoire, l'action de l'acide chlorhydrique conduit à un précipité blanc sale de chloro-5 toluhydroquinone impure fondant à 173-175° (litt. F. = 175-176° [145]). Rendement : 75 %.

L'oxydation donne chloro-5 toluquinone, produit jaune fondant, après recristallisation dans le chloroforme, à 104-105° (litt. F. = 105° [143]) avec un rendement de 58 %.

Par extraction à l'éther sur la solution oxydante, on obtient la chloro-3 toluquinone avec un faible rendement (12 %). Après recristallisation dans le chloroforme, elle fond à 56-57° (litt. F. = 55° [143]).

C. — Action de l'acide bromhydrique.

a) *Sur la p.benzoquinone* (141).

Comme pour l'action de ClH, on utilise le produit commercial recristallisé dans le benzène.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, Sarauw (141) avait constaté que le comportement de l'acide bromhydrique était plus complexe que celui de l'acide chlorhydrique. Cet auteur obtenait finalement la bromo-2 p.benzoquinone et la dibromo-2,5 p.benzoquinone. La réaction a été très soigneusement reprise et les résultats confirment ceux de Sarauw, mais on observe également la formation de p.benzohydroquinone non signalée par cet auteur. La réaction est donc plus complexe encore qu'il ne l'avait mentionné ; nous reviendrons plus loin sur ce point.

Lors du passage du courant de BrH sec dans la solution chloroformique de p.benzoquinone, on observe tout d'abord une coloration rouge dès le début de l'action, puis il se forme un précipité noir de quinhydrone, rapidement remplacé par un précipité blanc. Ce produit, filtré et séché, fond à 170-172°. On l'identifie avec la p.benzohydroquinone (F. = 170° [145]), et il donne par oxydation la p.benzoquinone identique au produit de départ (F. = 116°).

En concentrant sous vide la solution chloroformique, on en retire un précipité blanc abondant, qui fond à 140-150° et correspond comme l'indique Sarauw, à un mélange de bromo-2 hydroquinone et de dibromo-2,5 hydroquinone. On peut d'ailleurs séparer ces deux produits par dissolution dans l'eau ; la bromo-2 hydroquinone y est très soluble, alors que la dibromo-2,5 hydroquinone ne l'est que faiblement. On obtient ainsi la bromo-2 hydroquinone impure (F. = 95° ; litt. F. = 110° [145]) et la dibromo-2,5 hydroquinone (F. = 185° ; litt. F. = 186° [145]) qui, par oxydation, donnent respectivement la bromo-2 p.benzoquinone (F. = 56° après recristallisation dans le chloroforme ; litt. F. = 56° [143]) et

la dibromo-2,5 p.benzoquinone (F. = 188° après recristallisation ; litt. F. = 188° [143]).

En définitive, dans l'action de BrH sur la p.benzoquinone, toute la quinone initiale est transformée en p.benzohydroquinone (30 %), bromo-2 p.benzohydroquinone (50 %) et dibromo-2,5 p.benzohydroquinone (20 %).

b) *Sur la bromo-2 p.benzoquinone.*

On utilise la bromo-2 p.benzoquinone obtenue au cours de la réaction précédente. L'action de l'acide bromhydrique colore la solution chloroformique en rouge et donne, au bout d'une heure environ, un précipité blanc de dibromo-2,5 hydroquinone impure (F. = 180° ; litt. F. = 186° [145]). Après oxydation, et plusieurs recristallisations dans le chloroforme, on isole la dibromo-2,5 p.benzoquinone sous forme de cristaux jaunes fondant à 190° (litt. F. = 188° [143]), avec un rendement final de 45 %.

La solution chloroformique, concentrée sous vide, donne un nouveau précipité d'hydroquinone fondant à 160° qui, par oxydation, se transforme en un produit jaune fondant à 145°. Après recristallisation dans le chloroforme, une petite quantité de tribromoquinone est recueillie sous forme de cristaux jaunes fondant à 148° (litt. F. = 147° [143]), avec un rendement de 12 %.

c) *Sur les dibromo p.benzoquinones.*

α) *Dibromo-2,5 p.benzoquinone.* — La quinone employée provient de réactions précédentes. Le passage d'un courant d'acide bromhydrique colore rapidement en rouge la solution chloroformique ; on obtient, au bout d'une heure environ, un précipité blanc sale. Après filtration et lavage, ce produit fond à 181-182° et est identique à la dibromo-2,5 hydroquinone précédemment préparée. Il redonne d'ailleurs par oxydation la dibromo-2,5 p.benzoquinone de départ. La réaction se limite donc ici à une réduction de la quinone initiale, avec un rendement de 50 % en hydroquinone.

β) *Dibromo-2,6 p.benzoquinone.* — Cette quinone est préalablement obtenue par oxydation de l'amino-4 dibromo-2,6 phénol par le mélange sulfochromique. Après recristallisation dans le chloroforme, on isole des paillettes jaunes fondant à 131° (litt. F. = 131° [143]). Le rendement est quantitatif.

L'action de BrH donne rapidement un précipité blanc de tribromo hydroquinone fondant à 137° (litt. F. = 137° [145]), cependant que la solution est légèrement colorée en rouge. Par évaporation sous vide,

on retire encore une petite quantité du même produit ; le rendement total est de 90 %.

Après oxydation et recristallisation dans le chloroforme, on recueille des cristaux jaunes de tribromo p.benzoquinone fondant à 148° (litt. F. = 147° [143]). Rendement : 85 %.

Le comportement des deux dibromo p.benzoquinones est donc très différent.

d) *Sur la tribromo p.benzoquinone.*

On utilise le produit obtenu au cours de l'action précédente. Le passage de l'acide bromhydrique colore la solution en rouge, mais ne fait apparaître aucun précipité. En concentrant sous vide, on sépare un précipité blanc de tribromo hydroquinone (F. = 136-137° ; litt. F. = 137°) avec un rendement de 85 % ; par oxydation, on repasse à la quinone de départ : F. 148°.

Il y a donc eu simplement réduction de la quinone initiale.

e) *Sur la tétrabromo p.benzoquinone* (*bromanile*).

Ce corps n'ayant pas été obtenu au cours des actions précédentes, nous l'avons préparé selon la méthode utilisée par Sarauw ([142]). On fait agir un excès de brome sur une solution acétique de p.benzoquinone A chaud, il y a départ d'acide bromhydrique et on recueille avec un excellent rendement la tétrabromo p.benzoquinone qui se présente, après recristallisation, sous la forme de lamelles jaunes fondant à 300° (litt. F. = 300° [143]).

Sous l'action du gaz bromhydrique, la solution chloroformique de cette quinone se colore rapidement en rouge, pendant qu'apparaît un précipité blanc sale. Ce corps donne, par recristallisation dans le chloroforme, de beaux cristaux blancs fondant à 244°. C'est donc de la tétrabromo hydroquinone (litt. F. = 244° [145]). Le rendement est de 80 %.

L'oxydation redonne très facilement le bromanile (F. = 300°). On observe donc une réduction de la quinone de départ par l'acide bromhydrique.

f) *Sur la chloro-2 p.benzoquinone.*

On utilise la quinone dérivant de l'action de ClH sur la p.benzoquinone. Après passage de BrH, on obtient un précipité blanc d'hydroquinone fondant à 168° avec un rendement de 70 %. Comme pour l'action de ClH sur la bromo-2 p.benzoquinone, il s'agit de chloro-2 bromo-5

p.benzohydroquinone, qui, après oxydation et recristallisation, conduit à des cristaux jaunes de chloro-2 bromo-5 p.benzoquinone identique à celle précédemment obtenue (F. = 171°).

Par extraction à l'éther sur la solution oxydante, on retire un produit jaune, fondant après recristallisation à 55° et qu'on identifie à la chloro-2 p.benzoquinone.

Dans l'action de BrH sur la chloro-2 p.benzoquinone, on obtient donc principalement la fixation attendue qui donne la chloro-2 bromo-5 p.benzoquinone avec un rendement final de 65 % ; parallèlement, il y a réduction d'une petite quantité de la quinone initiale et, par oxydation, on recouvre cette dernière avec un rendement de 7 %.

g) *Sur les dichloro p.benzoquinones.*

α) *Dichloro-2,5 p.benzoquinone.* — Le passage d'un courant de BrH dans une solution chloroformique de la dichloro-2,5 p.benzoquinone précédemment préparée donne, au bout de deux heures, un précipité de fins cristaux blancs, la solution étant colorée en rouge. Filtré et lavé, le produit blanc fond à 169° et correspond à la dichloro-2,5 p.benzohydroquinone (litt. F. = 165 à 172° [145]). Il redonne d'ailleurs par oxydation la quinone de départ (F. = 159-160°).

Il y a donc simplement eu réduction par BrH.

β) *Dichloro-2,6 p.benzoquinone.* — On utilise la quinone préparée pour l'étude de la fixation de ClH. La réaction est tout à fait semblable à celle qui précède : on obtient successivement la dichloro-2,6 p.benzohydroquinone (F. = 160° ; litt. F. = 156 à 164° [145]) et, par oxydation, la quinone de départ (F. = 121°).

h) *Sur la tétrachloro p.benzoquinone* (chloranile).

Ici encore, on n'observe qu'une réduction, et par oxydation on repasse au chloranile.

i) *Sur la toluquinone* [149].

On obtient sans difficultés la bromo-5 toluhydroquinone (F. = 176° ; litt. F. = 176 à 179° [145]), avec un rendement de 80 %.

L'oxydation conduit à la bromo-5 toluquinone, qui se présente sous forme de beaux cristaux jaunes fondant à 105° (litt. F. = 106° [143]) après recristallisation dans l'éther de pétrole.

2° INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'ensemble des résultats expérimentaux qui viennent d'être exposés montre que l'action des hydracides halogénés sur les p.benzoquinones est relativement complexe. Une addition de type 1,4 (voir Seconde partie, p. 93-99) explique la présence de certains des produits obtenus, mais ne peut suffire à les justifier tous. Par contre, les propriétés d'oxydo réduction du mélange réactionnel semblent jouer un rôle important.

En effet, on recueille, suivant les cas, soit l'hydroquinone substituée attendue, soit une hydroquinone plus substituée, soit au contraire simplement le produit de réduction de la quinone initiale. Dans l'action de BrH sur la p.benzoquinone, ces trois éventualités se présentent même simultanément.

On peut cependant constater, d'une manière générale, que l'action de l'acide chlorhydrique apparaît comme nettement plus simple que celle de l'acide bromhydrique et ne donne très souvent que l'addition de type 1,4 attendue. Or, le pouvoir réducteur de BrH est supérieur, en solution aqueuse, à celui de ClH ; on peut penser qu'il en est de même en solution chloroformique, et que l'acide bromhydrique est plus apte à réduire les quinones que l'acide chlorhydrique. L'acide iodhydrique est, par ailleurs, encore plus susceptible de provoquer une telle réduction ([175]).

L'aptitude des quinones à subir cette réduction dépendra évidemment de leur pouvoir oxydant, c'est-à-dire de leur potentiel d'oxydo-réduction. Les substituants halogénés provoquent une élévation de ce potentiel et les dérivés halogénés sont donc plus oxydants que la p.benzoquinone, les dichloro-2,5 et -2,6 p.benzoquinones possédant le pouvoir maximum de la série. Par contre, le groupement méthyle abaisse le potentiel d'oxydo-réduction, et la toluquinone est moins oxydante que la p.benzoquinone (voir Seconde partie, chap. III).

Ces remarques permettent d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux. Examinons tout d'abord le cas de l'action de BrH sur la p.benzoquinone : l'addition normale conduit à la bromo-2 p.benzohydroquinone, la réduction à la p.benzohydroquinone avec libération de brome, d'où la coloration rouge observée. Ensuite, une partie de la p.benzohydroquinone ainsi formée fixerait le brome libéré pour donner la dibromo-2,5 p.benzohydroquinone, produit normal de l'action du brome sur l'hydroquinone ordinaire. Cette réaction est la seule pour laquelle nous ayons observé simultanément les trois possibilités.

Dans certains cas, il y a simplement la réduction par BrH : les deux tétrahalogéno-quinones, en particulier, ne possédant plus d'hydrogène

capable de migrer sur l'oxygène quinonique, sont ainsi réduites ; les dichloro-2,5 et -2,6 p.benzoquinones, très oxydantes, la dibromo-2,5 et la tribromo p.benzoquinones sont également simplement transformées en hydroquinones correspondantes, avec apparition de brome.

Dans d'autres cas, au contraire, on n'isole pas le produit de réduction, mais, à côté du produit d'addition normal, on obtient le dérivé plus substitué (par exemple, dans l'action de BrH sur la bromo-2 p.benzoquinone). Enfin, on observe également parfois, simultanément à la réaction de type 1,4, la réduction pure et simple, sans addition ultérieure (*cf.* action de BrH sur la chloro-2 p.benzoquinone).

Toutes les quinones examinées dont le potentiel d'oxydo-réduction est égal ou supérieur à celui de la p.benzoquinone donnent, comme elle, des réactions secondaires. Seule peut-être la dibromo-2,6 p.benzoquinone, dont le potentiel d'oxydo-réduction n'est pas connu, est susceptible de faire exception ; on peut en effet, par suite de l'analogie constatée ([87]) entre les quinones chlorées et bromées dont on connaît le potentiel, penser que celui de la dibromo-2,6 p.benzoquinone est voisin de la valeur obtenue pour la dichloro-2,6 p.benzoquinone. Par contre, la toluquinone, seule parmi les quinones étudiées à posséder un potentiel d'oxydo-réduction nettement inférieur à celui de la p.benzoquinone, donne uniquement l'addition normale.

En ce qui concerne l'action de l'acide chlorhydrique, moins réducteur, seules les quinones les plus oxydantes seraient susceptibles de provoquer des réactions secondaires. Effectivement, on n'a constaté l'existence de telles réactions que dans le cas des dichloro-2,5 et -2,6 p.benzoquinones. En particulier, à l'inverse de ce qu'on obtient avec l'acide bromhydrique, le chloranile n'est pas réduit par ClH.

CHAPITRE II

SÉRIE DE LA NAPHTOQUINONE-1,4

Nous n'avons effectué dans cette série aucune préparation originale. Cependant, les réactions d'halogénation ont été examinées avec un soin particulier, en vue de leur extension à la série de l'anthraquinone-1,4 (voir chap. III).

1° PRÉPARATION DE NAPHTOQUINONES-1,4 HALOGÉNÉES

La naphtoquinone-1,4 utilisée est le produit commercial purifié par oxydation chromique ([152]) : F. = 125° (litt. F. = 125°-126° [143]). La méthyl-2 naphtoquinone, produit commercial également, fond après recristallisation à 106° (litt. F. = 106° [143]).

A. — Dérivés chlorés.

a) *Chloro-2 naphtoquinone-1,4* ([153]).

α) *Dihydro-2,3 dichloro-2,3 naphtoquinone-1,4.* — Le dérivé d'addition est préparé très facilement selon la méthode de Zincke et Schmidt ([153]) par passage d'un courant de chlore dans une solution acétique de naphtoquinone-1,4. On obtient, après recristallisation dans le même solvant, des cristaux blancs qui, par chauffage lent, se décomposent avec fusion à 176°. La fusion instantanée par projection a lieu à 192°. La littérature n'indique que la fusion avec décomposition à 176° ([153]).

Ce dérivé est relativement stable, mais toutefois s'altère lentement à l'air.

β) *Chloro-2 naphtoquinone-1,4.* — Par chauffage avec de l'acétate de sodium, en solution acétique, le composé précédent est très aisément

transformé en chloro-2 naphtoquinone-1,4 qu'on précipite par addition d'eau ([153]). Une recristallisation dans l'acide acétique donne de fines aiguilles jaunes : F. = 117° (litt. F. = 117°-118° [[154]]).

b) *Dichloro-2,3 naphtoquinone-1,4.*

A partir de la chloro-2 naphtoquinone-1,4, on n'obtient pas de produit d'addition isolable. En utilisant l'iode comme catalyseur, la réaction conduit à la dichloro-2,3 naphtoquinone-1,4 avec un très mauvais rendement.

Après quelques essais, nous avons préféré la méthode de BERTHEIM ([155]) et BRASS ([156]), suivant lesquels on peut préparer directement la dichloro-2,3 naphtoquinone-1,4 en faisant passer à chaud un violent courant de chlore dans une solution acétique de naphtoquinone-1,4, en présence d'iode comme catalyseur. Les rendements sont cependant médiocres et peuvent être améliorés en répétant les opérations sur la liqueur mère après de nouvelles additions d'iode.

On obtient ainsi, après recristallisation, un produit cristallin jaune : F. inst. = 193° (litt. F. = 192° à 195° [[154]]).

c) *Méthyl-2 chloro-3 naphtoquinone-1,4.*

α) *Dihydro-2,3 dichloro-2,3 méthyl-2 naphtoquinone-1,4.* — Le produit d'addition du chlore sur la méthyl-2 naphtoquinone-1,4 est isolable ([157]). On sépare une poudre blanche dont le point de fusion (44°) correspond à celui donné par la littérature.

β) *Méthyl-2 chloro-3 naphtoquinone-1,4.* — On passe facilement du dérivé précédent à la méthyl-2 chloro-3 naphtoquinone-1,4 par la méthode à l'acétate de sodium. FRIES et LOHMANN ([157]) l'ont également obtenu, à partir du même dérivé d'addition, par emploi d'acide sulfurique concentré.

Une recristallisation dans l'acide acétique donne des aiguilles jaunes : F. = 154° (litt. F. = 153° [[154]]).

B. — Dérivés bromés.

a) *Bromo-2 naphtoquinone-1,4* ([153]).

α) *Dihydro-2,3 dibromo-2,3 naphtoquinone-1,4.* — Comme l'indiquent ZINCKE et SCHMIDT ([153]), on obtient aisément le produit d'addition par action d'une quantité équimoléculaire de brome sur une solution acétique de naphtoquinone-1,4, à la température ordinaire. La précipitation par

l'eau donne de fines aiguilles blanches jaunissant à l'air. On recristallise avec précaution dans le benzène pour obtenir de beaux cristaux blancs enforme de losanges. Par chauffage lent, le produit se décompose avec fusion à 92°, mais il fond instantanément par projection à 104°. Comme précédemment pour l'homologue chloré, la littérature n'indique que le point de fusion avec décomposition 92° ([153]).

Le dérivé d'addition du brome présente une plus grande instabilité que son homologue chloré et n'a pu être conservé.

β) *Bromo-2 naphtoquinone-1,4.* — Cette quinone se prépare d'autant plus facilement, par la méthode à l'acétate de sodium, que le dérivé d'addition est très instable ([153, 158]).

Après recristallisation dans l'acide acétique, on obtient de fines aiguilles jaunes : F. inst. = 131° (litt. F. = 130-131° [[154]]).

b) *Dibromo-2,3 naphtoquinone-1,4.*

Ici encore, comme pour l'homologue chloré, l'éventuel produit d'addition intermédiaire n'a pu être isolé. Mais il est cette fois plus aisé d'obtenir, comme l'indiquent Zincke et Schmidt ([153]), le dérivé dihalogéné à partir de la quinone monohalogénée, par action à chaud d'un léger excès de brome sur une solution acétique de bromo-2 naphtoquinone-1,4, en présence d'acétate de sodium.

Toutefois, MacElvain ([158]) indique que de meilleurs rendements sont obtenus si le même traitement est effectué directement sur la naphtoquinone-1,4.

La dibromo-2,3 naphtoquinone-1,4 se présente, après recristallisation, sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 218°-219° (litt. F. = 218° à 220° [[154]]).

c) *Méthyl-2 bromo-3 naphtoquinone-1,4.*

α) *Dihydro-2,3 dibromo-2,3 méthyl-2 naphtoquinone-1,4.* — On obtient facilement ce produit en traitant la méthyl-2 naphtoquinone-1,4 en solution acétique par une quantité équimoléculaire de brome. Après précipitation par l'eau, on isole une poudre blanche, jaunissant légèrement à l'air et fondant instantanément à 107° (litt. F. = 107° [[154]]).

β) *Méthyl-2 bromo-3 naphtoquinone-1,4.* — Après traitement du produit précédent par l'acétate de sodium, et recristallisation dans l'acide acétique, on recueille des aiguilles jaunes de méthyl-2 bromo-3 naphtoquinone-1,4 : F. inst. = 152° (litt. F. = 151°-152° [[154]]).

Diverses autres techniques voisines ont été précédemment décrites ([157, 159 à 161]).

2° PRÉPARATION D'ÉPOXYDES ([162])

A une solution alcoolique de quinone, on ajoute successivement une solution d'eau oxygénée et une solution aqueuse diluée de carbonate de sodium. La coloration jaune disparaît et l'époxyde précipite, par dilution, à l'état cristallisé. La réaction s'accompagne parfois d'une légère coloration brune de la solution.

Nous avons préparé par cette méthode les deux dérivés suivants :

Dihydro-2,3 époxy-2,3 naphtoquinone-1,4 ; F. = 134° (litt. F. = 134° [162]).

Dihydro-2,3 époxy-2,3 méthyl-2 naphtoquinone-1,4 ; F. 95° (litt. F. = 96° [162]).

3° PRÉPARATION DE LA DIMÉTHYL-2,3 NAPHTOQUINONE-1,4 ([124])

Cette quinone a été obtenue selon la méthode de FIESER ([124]), par action de tétracétate de plomb sur la méthyl-2 naphtoquinone-1,4. Après recristallisation, elle se présente sous la forme de belles aiguilles jaunes : F. = 126° (litt. F. = 127° [162]).

CHAPITRE III

SÉRIE DE L'ANTHRAQUINONE-1,4

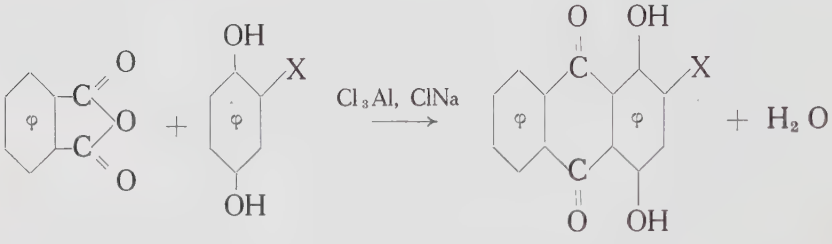
En plus de la préparation de produits encore inconnus, l'étude de l'anthraquinone-1,4 présentait, dans le cadre de ce travail, un double intérêt ; d'une part, en choisissant un type déterminé de réaction, soigneusement étudié pour les deux séries, elle devait permettre d'examiner si l'expérience vérifiait la grande ressemblance entre l'anthraquinone-1,4 et la naphtoquinone-1,4 telle qu'elle découle de l'examen des diagrammes moléculaires ; d'autre part, les dérivés substitués ainsi obtenus, soumis à l'examen par spectroscopie infra-rouge, en élargissaient le champ et pouvaient apporter une confirmation des premières conclusions.

Nous avons choisi l'étude des réactions d'halogénation parce que les préparations de dérivés halogénés effectuées dans la série de la naphtoquinone-1,4 nous permettaient une comparaison directe des deux séries. Cependant, ainsi que nous l'avons déjà signalé (p. 90), les indices de structure des sommets méso sont relativement proches de ceux des sommets de la double liaison ; on ne peut donc écarter *a priori* la possibilité d'une fixation de l'halogène sur les sommets méso, et des confirmations de structure sont nécessaires pour indiquer la place des substituants. Nous avons donc, d'une part, effectué la synthèse de quelques-uns des dérivés obtenus par une méthode permettant d'apprécier la place du substituant, et, d'autre part, vérifié, par une étude spectroscopique infra-rouge, l'identité d'allure entre les spectres des nouveaux produits obtenus et ceux de leurs homologues dans la série de la naphtoquinone-1,4.

1° SYNTHÈSES DE QUELQUES ANTHRAQUINONES-1,4

Étienne et Lepage ([163]) ont récemment mis au point une méthode de préparation de l'anthraquinone-1,4 par réduction de la quinizarine (dihydroxy-1,4 anthraquinone-9,10) au moyen de l'hydroborure de potassium. Nous avons étendu cette méthode à la préparation d'anthraquinones-1,4 substituées à partir de quinizarines substituées.

Ces quinizarines ont elles-mêmes été obtenues par synthèse phtalique à partir d'hydroquinones substituées, selon la méthode de RAUDNITZ ([164]) qui n'avait pas encore été appliquée à la préparation de dichloro-2,3 et bromo-2 quinizarines.



Toutes les quinizarines substituées ainsi préparées avaient déjà été obtenues par des méthodes diverses. Leur identification, ainsi que la méthode de préparation utilisée permettent donc de connaître la place du substituant tant sur la quinizarine que sur l'anthraquinone correspondante.

A. — PRÉPARATION DE L'ANTHRAQUINONE-1,4.

Cette quinone a été préparée pour la première fois par DIENEL ([165]) et LAGODZINSKI ([166]) par oxydation du nitroso-1 anthrol-4, provenant lui-même de l'anthracène par une série de réactions de faible rendement.

La méthode utilisée par ÉTIENNE et LEPAGE est beaucoup plus rapide et d'un excellent rendement (*).

5 g de quinizarine (F. = 198) sont mis en suspension dans 500 cm³ de méthanol ; on ajoute en une heure par petites portions 5 g d'hydroborure de potassium. On laisse reposer deux heures et on verse alors doucement dans une solution d'acide acétique à 10 %. Les cristaux, essorés et recristallisés, fondent à 225°. Rendement : 80 %.

B. — SYNTHÈSE DE LA CHLORO-2 ANTHRAQUINONE-1,4.

a) *Synthèse de la chloro-2 quinizarine.*

Nous avons reproduit la préparation due à RAUDNITZ ([164]), à partir d'anhydride phtalique et de chloro-2 p.benzohydroquinone précédemment obtenue (*cf.* chap. premier). Le mélange équimoléculaire est chauffé

(*) Les détails de cette méthode nous ont été aimablement communiqués par les auteurs.

en présence du catalyseur (chlorure d'aluminium et chlorure de sodium fondus ensemble) aux environs de 140°. La masse pâteuse rouge ainsi formée est décomposée par l'eau ; on passe ensuite au sel de potassium de la quinizarine, qui colore en violet la solution aqueuse, et on précipite finalement la quinizarine par l'acide chlorhydrique.

Après recristallisation dans le benzène, on sépare la chloro-2 quinizarine sous forme d'une poudre rouge fondant instantanément à 239° (litt. F. = 239-240° [167]).

b) *Passage à la chloro-2 anthraquinone-1,4.*

Le composé précédent a été traité par l'hydroborure de potassium selon la méthode d'Étienne et Lepage. Le produit obtenu, après deux recristallisations dans l'acide acétique, se présente sous la forme de très petites aiguilles jaunes à éclat métallique. Il fond instantanément à 234°.

Cette synthèse, comme les suivantes, a été effectuée sur de petites quantités de produits (de l'ordre de 0,5 g). On n'arrive donc finalement à isoler que quelques décigrammes du dérivé final ; les dosages d'halogène ont été effectués sur les dérivés d'halogénation directe identiques (voir plus loin). Nous avons préféré utiliser ici la petite quantité de produit obtenue à un examen spectroscopique infra-rouge. Pour la chloro-2 anthraquinone-1,4, on peut noter la présence de deux bandes $\nu_{C=O}$ voisines en forme et position de celles de la chloro-2 naphtoquinone-1,4.

C. — Synthèse de la dichloro-2,3 anthraquinone-1,4.

a) *Synthèse de la dichloro-2,3 quinizarine.*

Elle a été réalisée d'une manière analogue à celle décrite plus haut pour la chloro-2 quinizarine. La dichloro-2,3 p.benzohydroquinone utilisée provient de la préparation précédemment décrite (voir chap. premier).

Cette méthode n'avait pas encore été appliquée à la préparation de la dichloro-2,3 quinizarine, précédemment effectuée par action du chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique sur le produit d'addition du chlore à la quinizarine quinone ([168]).

La synthèse phtalique conduit à une poudre rouge fondant à 241° (litt. F. = 242° [167]), après recristallisation dans le benzène.

b) *Passage à la dichloro-2,3 anthraquinone-1,4.*

Après traitement par l'hydroborure de potassium et précipitation par l'acide acétique dilué, le produit précédent est transformé en une

poudre jaune. Par recristallisation dans l'acide acétique, il apparaît un feutre de longues et fines aiguilles jaune clair qui fondent à 294°-295° avec sublimation partielle.

Comme pour la dichloro-2,3 naphtoquinone-1,4, on obtient une unique bande $\nu_{c=o}$; les fréquences sont très voisines.

D. — Synthèse de la bromo-2 anthraquinone-1,4.

a) *Synthèse de la bromo-2 quinizarine.*

On prépare cette quinizarine par synthèse phtalique à partir d'un mélange équimoléculaire d'anhydride phtalique et de bromo-2 p.benzohydroquinone précédemment obtenue (voir chap. premier). Après recristallisation dans le benzène, on isole finalement une poudre rouge fondant instantanément à 228° (litt. F. = 228°-230° [167]).

La bromo-2 quinizarine n'avait pas encore été préparée par cette méthode, mais directement à partir de la quinizarine ou de ses dérivés ([169, 170]).

b) *Passage à la bromo-2 anthraquinone-1,4.*

La bromo-2 quinizarine est transformée, par la méthode à l'hydroborure de potassium suivie d'une recristallisation dans l'acide acétique, en un feutre de très fines aiguilles jaunes à éclat métallique : F. = 234°.

Le spectre infra-rouge présente deux bandes $\nu_{c=o}$ très voisines en position et forme de celles de la bromo-2 naphtoquinone-1,4.

E. — Synthèse de la méthyl-2 anthraquinone-1,4.

a) *Synthèse de la méthyl-2 quinizarine.*

La méthode de Raudnitz a déjà été utilisée pour la préparation de ce corps par Waldmann ([171]).

Après recristallisation dans le benzène, la méthyl-2 quinizarine se présente sous la forme d'une poudre rouge fondant instantanément à 176° (litt. F. = 177° [167]). Rendement 40 %.

b) *Passage à la méthyl-2 anthraquinone-1,4.*

Le produit précédent, après traitement par l'hydroborure de potassium et recristallisation dans l'acide acétique, est transformé en un dérivé qu'on isole sous la forme d'aiguilles jaune orange fondant à 181°-182° :

$C^{15}H^8O^2$ { C % calculé 81,08 trouvé 80,74 ; 79,99,
H % calculé 4,50 trouvé 4,82 ; 4,69.

Le spectre infra-rouge, tout comme celui de la méthyl-2 naphtoquinone-1,4, présente deux bandes $\nu_{c=o}$ mal résolues. Les valeurs des fréquences $\nu_{c=o}$ des deux homologues sont très voisines.

2° PRODUITS D'HALOGÉNATION DE QUELQUES ANTHRAQUINONES-1,4

Les méthodes utilisées sont très voisines de celles employées pour la préparation des dérivés homologues de la série de la naphtoquinone-1,4.

A. — Dérivés chlorés.

a) *Chloro-2 anthraquinone*-1,4.

α) *Dihydro-2,3 dichloro-2,3 anthraquinone*-1,4. — On fait passer un courant de chlore, à la température ordinaire, dans une solution acétique saturée d'anthraquinone-1,4. Lorsque la réaction est terminée, un précipité jaune clair s'est déposé ; après filtration, on obtient une poudre jaune clair : F. = 249°-252°. Le rendement est pratiquement quantitatif.

Ce produit est instable, et toutes les tentatives de purification par cristallisation ont échoué.

Dosage du chlore : Méthode de Baubigny et Chavannes.

Prises d'essai : { 0,141 3 g ; / 0,141 8 g ; } Cl % trouvé : { 24,74 / 24,92 } ; Cl % calculé : 25,44

Ces dosages, effectués sur le produit brut de la réaction, montrent qu'il n'est pas pur. Si l'on utilise le produit obtenu après les tentatives de purification, le défaut d'halogène a augmenté. Cependant, le spectre infra-rouge du dérivé obtenu montre une bande $\nu_{c=o}$ de fréquence nettement plus élevée que les fréquences quinoniques, et tout à fait comparable aux fréquences des composés halogénés d'addition sur la double liaison de la naphtoquinone-1,4.

β) *Chloro-2 anthraquinone*-1,4. — La méthode à l'acétate de sodium déjà utilisée pour la série de la naphtoquinone-1,4 permet de transformer très facilement le produit précédent en chloro-2 anthraquinone-1,4 ; cette transformation s'effectue déjà lentement par simple dissolution, ce qui explique l'abaissement du pourcentage de chlore.

Le corps obtenu, après recristallisation dans l'acide acétique, est identique à la chloro-2 anthraquinone-1,4 dérivant de la synthèse phtalique, et fond comme elle à 234°. L'épreuve du mélange ne provoque aucun abaissement du point de fusion et les bandes d'absorption $\nu_{c=o}$ sont superposables. Le rendement est de 80 %, calculé à partir de l'anthraquinone-1,4 .

Dosage du chlore :

Prises d'essai : 0,193 9 g ; 0,210 5 g ; Cl % trouvé : 14,16 ; 14,76 ; Cl % calculé : 14,64

La chloro-2 anthraquinone-1,4 est pratiquement insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène, l'éther et le chloroforme ; les plus belles cristallisations sont obtenues dans l'acide acétique.

b) *Dichloro-2,3 anthraquinone-1,4.*

Comme dans la série de la naphtoquinone-1,4, on n'obtient pas de dérivé d'addition du chlore sur la chloro-2 anthraquinone-1,4, et l'introduction d'un second atome de chlore en position 3 nécessite des conditions plus énergiques.

Dans une solution acétique saturée de chloro-2 anthraquinone-1,4, on fait passer un violent courant de chlore, en présence d'iode comme catalyseur (environ 1/5 du poids de quinone), à une température avoisinant l'ébullition. Au bout de 2 heures, on laisse refroidir et il précipite directement un produit jaune qu'on isole. Par addition d'eau, on peut encore en retirer une petite quantité de la solution mère.

Comme pour le composé homologue dérivé de la naphtoquinone-1,4, un nouveau traitement de la solution par le chlore, après addition d'iode, est susceptible d'améliorer le rendement. Par recristallisations répétées dans l'acide acétique, on obtient finalement un feutre de fines aiguilles jaune clair identiques au produit dérivant de la synthèse phtalique et fondant également à 294°-295°. Le rendement est de 70 %. La bande $\nu_{c=o}$ est identique à celle du produit de synthèse.

Dosage du chlore :

Prises d'essai : 0,191 7 g ; 0,096 5 g ; Cl % trouvé : 25,74 ; 25,38 ; Cl % calculé : 25,63.

La dichloro-2,3 anthraquinone-1,4 est soluble dans le benzène, l'éther, le chloroforme, modérément dans l'acide acétique, insoluble dans l'eau.

c) *Action du chlore sur la bromo-2 anthraquinone-1,4.*

Nous avons tenté de préparer, dans des conditions identiques à celles qui permettent d'obtenir le produit précédent, la bromo-2 chloro-3 anthraquinone-1,4, à partir de la bromo-2 anthraquinone-1,4.

En réalité, cette réaction conduit à une élimination de l'atome de brome et à l'obtention de la dichloro-2,3 anthraquinone-1,4 identique au produit précédent, et identifiée par son point de fusion 294-295° et sa bande d'absorption infra-rouge $\nu_{c=o}$. Rendement : 80 %.

Dosage du chlore :

Prises d'essai : 0,088 9 g ; 0,090 2 g ; Cl % trouvé : 25,55 ; 25,38 ; Cl % calculé : 25,63.

d) *Méthyl-2 chloro-3 anthraquinone-1,4.*

α) *Dihydro-2,3 dichloro-2,3 méthyl-2 anthraquinone-1,4.* — Comme pour le dérivé homologue dans la série de la naphtoquinone-1,4, le composé intermédiaire d'addition a pu être isolé.

Après action du chlore à température ordinaire sur une solution acétique saturée de méthyl-2 anthraquinone-1,4 précédemment obtenue par synthèse, aucun précipité n'apparaît. Mais, par addition d'eau, on provoque la précipitation d'une poudre jaune très clair. Après filtration et séchage, le produit fond à 101° ; rendement : 70 %. Les tentatives de purification par recristallisation provoquent la transformation en dérivé de substitution.

La bande de vibration $\nu_{C=O}$ indique qu'on est bien en présence d'un dérivé d'addition sur la double liaison quinonique.

Dosage du chlore :

Prise d'essai : 0,095 2 g ; Cl % trouvé : 24,61 ; Cl % calculé : 24,23 %.

β) *Méthyl-2 chloro-3 anthraquinone-1,4.* — On la prépare très facilement à partir du dérivé précédent par la méthode à l'acétate de sodium. Insoluble dans l'eau, le produit se présente, après recristallisation dans l'acide acétique, sous forme de belles aiguilles jaunes : F. = 251° ; rendement 50 % à partir de la méthyl-2 anthraquinone-1,4.

Ici encore, l'analogie des bandes $\nu_{c=o}$ avec celles de la méthyl-2 chloro-3 naphtoquinone-1,4 apporte une confirmation de structure.

Dosage du chlore :

Prise d'essai : 0,103 1 g ; Cl % trouvé : 13,60 ; Cl % calculé : 13,84.

B. — Dérivés bromés.

a) *Bromo-2 anthraquinone*-1,4.

α) *Dihydro-2,3 dibromo-2,3 anthraquinone*-1,4. — Le produit d'addition intermédiaire a pu être isolé, mais non purifié.

On l'obtient en traitant, à la température ordinaire, une solution acétique saturée d'anthraquinone-1,4 par une quantité équimoléculaire de brome. Aucun précipité n'apparaissant dans la solution mère, le produit est séparé par addition d'eau. Par filtration, on isole des microcristaux jaune chamois qui se décomposent à 156° sous l'action d'un chauffage lent, et présentent une fusion pâteuse vers 166° par projection.

Ce produit est encore plus instable que son homologue chloré, résultat comparable à la stabilité relative des dérivés d'addition du chlore et du brome sur la naphtoquinone-1,4. Sa structure peut être cependant confirmée par l'existence, dans son spectre infra-rouge, d'une bande $\nu_{c=o}$ comparable à celle de la dihydro-2,3 dibromo-2,3 naphtoquinone-1,4 et caractéristique des dérivés d'addition sur la double liaison quinonique.

Dosage du brome : Méthode de Baubigny et Chavannes.

Prises d'essai : 0,205 8 g ; 0,216 3 g ; Br % trouvé : 34,01 ; 35,04 ; Br calculé : 43,48.

Ces dosages montrent que le produit est vraisemblablement déjà partiellement transformé en bromo-2 anthraquinone-1,4, ce qui enlève toute valeur au dosage du brome.

β) *Bromo-2 anthraquinone*-1,4. — La facilité avec laquelle le dérivé précédent se décompose avec perte d'une molécule d'hydracide permet de passer aisément à la bromo-2 anthraquinone-1,4. On peut utiliser la méthode à l'acétate de sodium, mais la transformation s'effectue par simple dissolution. Par ailleurs, si l'action du brome sur l'anthraquinone-1,4 est faite à chaud, le dérivé d'addition intermédiaire n'est plus isolé et on passe directement à la bromo-2 anthraquinone-1,4.

Insoluble dans l'eau, cette quinone peut être recristallisée dans l'acide acétique ou le benzène et donne, selon le solvant utilisé, de fines aiguilles à éclat métallique, jaune orangé ou jaune clair. Elle est identique à la bromo-2 anthraquinone-1,4 obtenue par synthèse, et fond comme elle à 234°. Le mélange ne produit aucune dépression du point de fusion et les bandes d'absorption $\nu_{c=o}$ sont identiques. Le rendement est de 86 %, calculé à partir de l'anthraquinone-1,4.

Dosage du brome :

Prises d'essai : | 0,250 3 g ; / 0,217 1 g ; | Br % trouvé : | 27,80 ; / 27,37 ; | Br % calculé : 27,87.

b) *Dibromo-2,3 anthraquinone-1,4.*

Comme tous les autres dérivés dihalogéno-2,3 des quinones, ce produit est moins aisé à obtenir que les dérivés monohalogénés. On l'isole en traitant à reflux pendant 2 ou 3 heures une solution acétique saturée de bromo-2 anthraquinone-1,4 par un important excès de brome (2 fois la quantité stoechiométrique) en présence d'iode (environ 1/5 du poids de quinone).

Lorsque la réaction est terminée, il précipite directement de fines aiguilles. L'addition d'eau permet de retirer encore du produit de la solution-mère. Après recristallisation dans l'acide acétique, on obtient de belles aiguilles jaunes ; F. = 280° ; rendement maximum : 65 %.

La synthèse de ce produit n'a pas été effectuée ; toutefois, sa structure peut être confirmée par l'existence d'une bande unique $\nu_{c=o}$ dont la fréquence est voisine de celle de la dibromo-2,3 naphtoquinone-1,4.

Dosage du brome :

Prises d'essai : | 0,098 5 g ; / 0,131 0 g ; | Br % trouvé : | 43,66 ; / 43,81 ; | Br % calculé : 43,71.

c) *Action du brome sur la chloro-2 anthraquinone-1,4.*

La tentative de préparation de la chloro-2 bromo-3 anthraquinone-1,4 à partir de la bromo-2 anthraquinone-1,4 par action du chlore ayant échoué, nous avons essayé de fixer un atome de brome sur la chloro-2 anthraquinone-1,4.

Pour qu'une réaction se produise, il faut utiliser les mêmes conditions énergiques employées pour préparer la dibromo-2,3 anthraquinone-1,4.

Mais on assiste alors à un phénomène analogue à celui observé dans l'action du chlore sur la bromo-2 anthraquinone-1,4 ; on obtient finalement la dibromo-2,3 anthraquinone-1,4, identifiée par son point de fusion (280°) et sa bande $\nu_{c=o}$ identique à celle du produit précédent.

Dosage du brome :

Prise d'essai : 0,071 4 g ; Br % trouvé : 43,13 ; Br % calculé : 43,71.

d) *Méthyl-2 bromo-3 anthraquinone*-1,4.

α) *Dihydro-2,3 dibromo-2,3 méthyl-2 anthraquinone*-1,4. — Le produit d'addition a pu être isolé, mais non purifié. On l'obtient en traitant, à la température ordinaire, une solution acétique saturée de méthyl-2 anthraquinone-1,4 par une quantité équimoléculaire de brome. Après précipitation par l'eau et filtration, on recueille une poudre jaune orangé qui se décompose sous l'action d'un chauffage lent à 140° et présente une fusion pâteuse par projection vers 158°. Le rendement est de 60 %.

Dosage du brome :

Prise d'essai : 0,095 0 g ; Br % trouvé : 31,15 ; Br % calculé : 41,88.

Ce dosage montre que le produit contient vraisemblablement une proportion importante de méthyl-2 bromo-3 anthraquinone-1,4. Toutes les tentatives de purification ont échoué, la dissolution entraînant une transformation partielle avec perte d'acide bromhydrique. Cependant, la fréquence élevée de la bande $\nu_{c=o}$ permet de vérifier qu'il s'agit bien d'un produit d'addition sur la double liaison.

β) *Méthyl-2 bromo-3 anthraquinone*-1,4. — La méthode à l'acétate de sodium permet d'obtenir très rapidement ce dérivé à partir du précédent mais cette transformation a déjà lieu partiellement par dissolution.

Le produit obtenu, après recristallisation dans l'acide acétique, se présente sous la forme de belles aiguilles jaunes : F. = 226°-227°. Le rendement est de 40 %, calculé à partir de la méthyl-2 anthraquinone-1,4. Le spectre infra-rouge présente, dans la région des carbonyles, deux bandes $\nu_{c=o}$ analogues à celles de la méthyl-2 bromo-3 naphtoquinone-1,4.

Dosage du brome :

Prise d'essai : 0,091 5 g ; Br % trouvé : 25,80 ; Br % calculé : 26,57.

3° COMMENTAIRES SUR LA SÉRIE DE L'ANTHRAQUINONE-1,4

Cette étude limitée aux dérivés halogénés confirme l'analogie de comportement des naphtoquinone-1,4 et anthraquinone-1,4 que laissaient prévoir les diagrammes moléculaires. Les réactions utilisées pour l'halogénation directe sont effectuées dans des conditions très voisines et les dérivés ont un comportement semblable. Toutefois, les produits d'addition des halogènes sur la double liaison sont encore plus instables dans la série de l'anthraquinone-1,4 que dans celle de la naphtoquinone-1,4. Comme dans cette dernière série, les dérivés d'addition du chlore sont un peu plus stables que leurs homologues bromés.

Par ailleurs, les synthèses effectuées montrent que la fixation a bien lieu sur la double liaison ; les sommets de cette dernière ont donc, comme l'indiquaient les indices de structure, une réactivité supérieure à celle des sommets méso. Ces synthèses constituent une voie relativement facile d'accès aux quinizarines et anthraquinones-1,4 substituées. Malheureusement, le prix élevé de l'hydroborure de potassium rend la préparation de ces dernières onéreuses ; c'est la raison pour laquelle les réactions n'ont été effectuées que sur de faibles quantités de substances.

La spectroscopie infra-rouge a été d'une grande utilité pour les identifications et les confirmations de structure ; cette méthode, en effet, ne nécessite l'emploi que de quantités très minimes du produit à étudier.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la première partie, nous avons étudié, au moyen de la spectroscopie infra-rouge, l'influence de la structure moléculaire sur les groupements carbonyle d'une soixantaine de p.quinones. Les résultats montrent une fois de plus la grande sensibilité de cette technique comme méthode d'étude des petites modifications structurales.

Même pour des molécules aussi complexes que des quinones substituées, les considérations de symétrie permettent d'interpréter les résultats expérimentaux et d'expliquer les dédoublements observés pour les bandes de vibration $\nu_{c=o}$ d'une partie de ces composés. Les conclusions de cette étude peuvent sans doute être généralisées au cas de quinones qui ne figurent pas dans notre travail. Seules, la p.benzoquinone et la naphtoquinone-1,4 posent, à l'état dissous, un problème qui n'a pu être définitivement résolu.

L'importance de la symétrie moléculaire se retrouve dans le calcul, exposé au cours de la deuxième partie, des diverses grandeurs de structure définies par la méthode des orbitales moléculaires L. C. A. O. A partir des résultats théoriques, nous avons pu tout d'abord retrouver qualitativement les divers cas de dédoublements des bandes $\nu_{c=o}$ observés en infra-rouge ; une étude plus quantitative nous a permis ensuite de proposer des paramètres de perturbation caractérisant les halogènes et les groupements méthyle et méthoxy, paramètres qui permettent de calculer des valeurs des fréquences $\nu_{c=o}$ dont l'accord avec les valeurs expérimentales est satisfaisant.

L'ensemble de l'examen expérimental et théorique des fréquences de vibration $\nu_{c=o}$ des p.quinones met donc en évidence la contribution prépondérante des phénomènes de conjugaison aux variations de ces fréquences, par l'intermédiaire des modifications de la structure électronique des groupements carbonyle.

On retrouve, à partir des résultats infra-rouge, la classification des substituants en groupements électropositifs et électronégatifs donnée par l'étude des potentiels d'oxydo-réduction ([87]) ; les relations expérimentales entre fréquences $\nu_{c=o}$ et potentiels d'oxydo-réduction ([11, 12, 17]) ont pu être interprétées à l'aide des grandeurs théoriques.

Les diagrammes moléculaires obtenus pour les p.quinones polycycliques mettent en évidence, parallèlement aux données expérimentales infra-rouge, la grande différence qui existe entre les quinones « vraies », dont le noyau quinonique est en bout de la chaîne de noyaux, et les

quinones « méso », dans lesquelles les deux carbonyles en para sont situés sur un des noyaux médians.

Ces diagrammes, malgré les défauts inhérents à la méthode statique, nous ont permis de rendre compte d'une manière satisfaisante d'un ensemble important de propriétés chimiques, principalement pour les quinones vraies. Cette étude théorique des réactions souligne l'opposition entre les propriétés des deux classes de quinones, et illustre ainsi la supériorité des diagrammes moléculaires sur les formules classiques. En effet, pour interpréter les différences de réactivité de composés contenant des noyaux quinoniques apparemment voisins, il fallait admettre que les doubles liaisons étaient rendues inertes par leur incorporation dans un noyau aromatique ; cette particularité, de même que l'aptitude réactionnelle des sommets, apparaissent nettement au simple examen des diagrammes, qui constituent donc un mode de représentation plus précis.

Les indices de structure des quinones vraies substituées, calculés en utilisant les paramètres précédemment déterminés, conduisent très souvent à une interprétation correcte des comportements chimiques de ces composés. Ces paramètres, obtenus très empiriquement, acquièrent ainsi une validité qui paraît dépasser le cadre de leur détermination.

La confrontation des prévisions théoriques avec les résultats expérimentaux n'est d'ailleurs pas toujours aisée car la plupart des réactions décrites dans la littérature ont été étudiées beaucoup plus pour leur résultat final que du point de vue du mécanisme ou des réactivités relatives. Si l'on tient compte de cette difficulté, ainsi que des approximations faites dans les calculs, l'accord constaté entre théorie et expérience paraît aussi satisfaisant que possible.

Une quarantaine de quinones ont été préparées au cours de ce travail. Dans la série de la p.benzoquinone, l'étude systématique de la fixation des hydracides halogénés nous a permis de mettre en évidence l'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans les réactions secondaires et d'expliquer ainsi le comportement de l'acide bromhydrique, généralement plus complexe que celui de l'acide chlorhydrique.

D'autre part, la grande analogie entre la naphtoquinone-1,4 et l'anthraquinone-1,4 constatée à la fois dans l'examen par spectroscopie infrarouge et dans l'étude théorique, nous a conduit à étendre à la dernière de ces deux quinones les réactions d'halogénation déjà connues pour la première, après en avoir vérifié les conditions. Le parallélisme entre les deux séries a été ainsi expérimentalement vérifié, pour un type particulier de réaction. La structure de quelques-uns des onze nouveaux dérivés de l'anthraquinone-1,4 obtenus a été confirmée par une méthode de synthèse généralisant des modes de préparation déjà connues en série anthracénique.

En outre, dans toute l'étude organique, la spectroscopie infra-rouge a été constamment utilisée à la vérification des structures et à l'identification des corps.

Pour des études comparatives à l'intérieur de séries de composés homologues, comme celle des p.quinones examinées ici, les méthodes de la spectroscopie infra-rouge et de la chimie théorique sont donc des moyens d'investigation d'une grande finesse et permettent d'interpréter les influences de la structure sur les propriétés chimiques. De telles études pourraient également être entreprises sur d'autres séries de quinones, comme les orthoquinones ou les hydroxyquinones, pour lesquelles les résultats infra-rouge connus ([10, 11, 12, 50]) apportent déjà un certain nombre de conclusions importantes.

APPENDICES

APPENDICE I

RACINES DES DÉTERMINANTS SÉCULAIRES ET COEFFICIENTS DES FONCTIONS D'ONDE ATOMIQUES POUR CHACUNE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES L.C.A.O.

Pour les généralités sur la méthode L. C. A. O. classique on pourra consulter l'ouvrage de B. et Mme A. PULLMAN : *Les Théories électroniques de la Chimie organique* (Réf. 52, p. 176-216), ainsi que les articles fondamentaux de COULSON et LONGUET-HIGGINS ([80, 81, 82, 83]). Les résultats numériques ont été obtenus en utilisant les paramètres de l'approximation II (*cf.* p. 48-49).

I. — GROUPEMENT CARBONYLE ISOLÉ

$\diagup \overset{1}{C} = \overset{2}{O}$

i	k_i	c_1	c_2
1	− 2,308 80	0,569 61	0,821 96
2	1,108 80	0,821 96	− 0,569 61

L'orbitale liante ($i = 1$) étant occupée par deux électrons π, l'énergie du groupement C = O à l'état fondamental est :

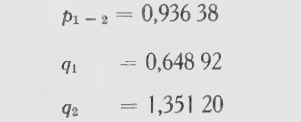
$$W_{C=O} = 2\ \alpha_C + 4{,}617\,60\ \beta_{C=C}$$

Indices de structure

$p_{1-2} = 0{,}936\,38$

$q_1 = 0{,}648\,92$

$q_2 = 1{,}351\,20$



Polarisabilités (en unités $1/\beta_{C=C}$)

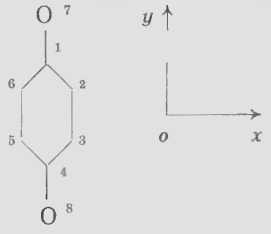
$\pi_{1-2,\,1-2} = 0{,}072\,16$
$\pi_{1-2,\,1} = 0{,}096\,21$
$\pi_{1-2,\,2} = -0{,}096\,21$
$\pi_{2,1} = -0{,}256\,56$
$\pi_{1,1} = 0{,}256\,56$
$\pi_{2,2} = 0{,}256\,56$

II. — P. BENZOQUINONE

Symétrie D_{2h}

Pour les orbitales dont la symétrie est :

S_xS_y on a $c_1 = c_4$; $c_2 = c_3 = c_5 = c_6$; $c_7 = c_8$.
S_xA_y $c_1 = c_4 = 0$; $c_2 = c_3 = -c_5 = -c_6$; $c_7 = c_8 = 0$.
A_xS_y $c_1 = -c_4$; $c_2 = -c_3 = -c_5 = c_6$; $c_7 = -c_8$.
A_xA_y $c_1 = c_1 = 0$; $c_2 = -c_3 = c_5 = -c_6$; $c_7 = c_8 = 0$.



i	k_i	Symétrie	c_1	c_2	c_7
1...	− 2,482 25	S_xS_y	0,416 32	0,168 52	0,519 49
2...	− 2,380 87	A_xS_y	0,415 31	0,073 70	0,562 72
3...	− 1,041 80	S_xS_y	0,031 15	0,447 09	− 0,315 04
4...	− 1,000 00	S_xA_y	0	0,500 00	0
5...	0,400 00	A_xS_y	0,353 55	0,353 55	− 0,353 55
6...	1,000 00	A_xA_y	0	0,500 00	0
7...	1,324 05	S_xS_y	− 0,570 70	0,147 34	0,361 77
8...	1,780 87	A_xS_y	− 0,450 02	0,345 79	0,241 55

La somme des énergies des orbitales occupées (i de 1 à 4) est :

$$W_o = \sum_{i=1}^{4} 2\,E_i = 8\,\alpha_C + 13{,}809\,84\,\beta_{C=C},$$

chaque orbitale étant occupée par deux électrons.

Si les liaisons étaient localisées, on aurait deux doubles liaisons C = C ayant chacune pour énergie $2\,\alpha_C + 2\,\beta_{C=C}$, et deux liaisons C = O, ayant chacune pour énergie $2\,\alpha_C + 4{,}617\,60\,\beta_{C=C}$, soit au total :

$$W_{loc.} = 8\,\alpha_C + 13{,}235\,20\,\beta_{C=C}.$$

L'énergie de résonance de la p.benzoquinone est donc :

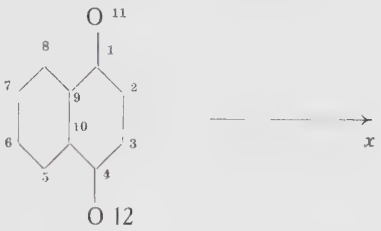
$$R = W_0 - W_{loc.} = 0{,}574\,64\,\beta_{C=C}.$$

III. — NAPHTOQUINONE-1,4

Symétrie C_{2v}

Pour les orbitales dont la symétrie est :

S_x on a $c_1 = c_4$; $c_2 = c_3$; $c_5 = c_8$; $c_6 = c_7$; $c_9 = c_{10}$; $c_{11} = c_{12}$.
A_x $c_1 = -c_4$; $c_2 = -c_3$; $c_5 = -c_8$; $c_6 = -c_7$; $c_9 = -c_{10}$; $c_{11} = -c_{12}$.



i	k_i		c_1	c_2	c_5	c_6	c_9	c_{11}
1..	- 2,527 16	S_x	0,400 22	0,157 24	0,129 14	0,084 57	0,241 81	0,482 50
2..	- 2,386 91	A_x	- 0,415 11	- 0,073 54	0,040 94	0,012 09	- 0,085 62	- 0,559 58
3..	- 1,942 77	S_x	- 0,107 96	- 0,068 71	0,384 65	0,408 00	0,339 29	- 0,232 56
4..	- 1,032 84	S_x	- 0,029 03	- 0,530 31	0,008 86	0,269 73	- 0,260 58	0,277 84
5..	- 1,004 35	A_x	- 0,012 44	- 0,003 73	0,570 42	0,284 59	- 0,288 31	0,101 71
6..	- 1,000 00	S_x	0	0,408 25	0	0,408 25	- 0,408 25	0
7..	0,471 64	A_x	0,356 71	0,405 08	0,095 16	0,180 10	0,224 98	0,341 42
8..	0,905 52	S_x	0,243 09	- 0,076 54	- 0,531 29	0,278 82	0,202 28	- 0,184 73
9..	1,000 00	A_x	0	- 0,408 25	0	0,408 25	0,408 25	0
10..	1,397 26	S_x	- 0,517 91	0,129 63	- 0,230 25	0,096 05	0,225 67	0,319 05
11..	1,582 61	A_x	- 0,371 68	0,382 78	- 0,206 88	0,355 09	0,027 68	0,213 72
12..	2,137 02	A_x	0,249 29	0,131 55	- 0,347 99	0,306 05	0,437 60	0,119 53

La somme des énergies des orbitales occupées (i de 1 à 6) est :

$$\sum_{i=1}^{6} 2\,E_i = 12\,\alpha_c + 19{,}788\,06\,\beta_{C=C},$$

Si les liaisons étaient localisées, on aurait :

$$W_{loc.} = 12\,\alpha_C + 17{,}235\,20\,\beta_{C=C}$$

L'énergie de résonance de la naphtoquinone-1,4 est donc :

$$R = 2{,}552\,86\,\beta_{C=C}.$$

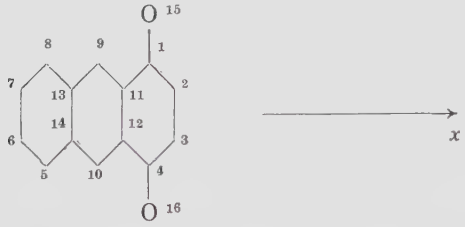
IV. — ANTHRAQUINONE-1,4

Symétrie C_{2v}

Pour les orbitales dont la symétrie est :

S_x on a $c_1 = c_4$; $c_2 = c_3$; $c_5 = c_8$; $c_6 = c_7$; $c_9 = c_{10}$; $c_{11} = c_{12}$; $c_{13} = c_{14}$; $c_{15} = c_{16}$.

A_x $c_1 = -c_4$; $c_2 = -c_3$; $c_5 = -c_8$; $c_6 = -c_7$; $c_9 = -c_{10}$; $c_{11} = -c_{12}$; $c_{13} = -c_{14}$; $c_{15} = -c_{16}$.



i	k_i		c_1	c_2	c_5	c_6	c_9	c_{11}	c_{13}	c_{15}
1..	-2,541 83	S_x	0,380 51	0,148 07	0,085 10	0,055 19	0,163 31	0,253 99	0,161 11	0,453 72
2..	-2,387 08	A_x	-0,415 03	-0,073 52	0,006 91	0,002 04	-0,042 06	-0,085 94	0,014 46	-0,559 40
3..	-2,254 01	S_x	-0,157 90	-0,075 55	0,299 05	0,238 47	0,247 18	0,121 56	0,435 58	-0,239 70
4..	-1,595 05	S_x	0,043 40	0,043 76	0,249 64	0,419 53	-0,262 34	-0,397 11	-0,021 34	0,175 77
5..	-1,301 88	A_x	0,004 29	0,001 12	0,398 50	0,173 12	-0,397 21	-0,171 44	0,345 68	0,067 36
6..	-1,029 52	S_x	0,027 95	0,567 95	0,005 82	0,197 25	-0,011 47	0,179 45	-0,191 25	-0 262 29
7..	-1,000 00	S_x	0	-0,353 55	0	0,353 55	0	0,353 55	-0,353 55	0
8..	-0,628 46	A_x	0,032 71	0,012 05	0,424 18	0,260 48	0,414 25	0,266 43	0,006 10	-0,091 58
9..	0,491 03	A_x	-0,357 62	-0,421 58	0,052 82	0,103 78	0,118 85	-0,188 08	-0,129 72	0,338 37
10..	0,576 95	S_x	-0,125 89	0,047 90	-0,400 72	0,254 11	0,436 85	-0,229 13	-0,022 92	0,113 35
11..	1,000 00	A_x	0	0,353 55	0	0,353 55	0	-0,353 55	-0,353 55	0
12..	1,204 30	S_x	0,356 17	-0,096 95	-0,373 97	0,169 65	-0,244 81	0,014 11	0,280 71	-0,237 02
13..	1,424 15	A_x	0,257 01	-0,363 58	-0,162 55	0,383 24	-0,226 91	0,171 42	-0,151 74	-0,156 71
14..	1,439 17	S_x	-0,430 01	0,105 78	-0,201 37	0 082 56	-0,304 15	0,230 47	0,207 25	0,260 69
15..	1,863 10	A_x	-0,341 22	0,237 20	-0,241 89	0,280 26	-0,094 81	0,347 06	0,170 41	0,178 24
16..	2,339 14	A_x	0,127 59	-0,057 19	-0,271 10	0,202 44	0,307 00	-0,286 42	0 431 69	-0,057 68

La somme des énergies des orbitales occupées (i de 1 à 8) est :

$$\sum_{i=1}^{8} 2\,E_i = 16\,\alpha_c + 25{,}475\,66\,\beta_{c=c}$$

Si les liaisons étaient localisées, on aurait :

$$W_{loc.} = 16\,\alpha_c + 21{,}235\,20\,\beta_{c=c}$$

L'énergie de résonance de l'anthraquinone-1.4 est donc :

$$R = 4{,}240\,46\,\beta_{c=c}.$$

V. — ANTHRAQUINONE-9,10

Symétrie D_{2h}

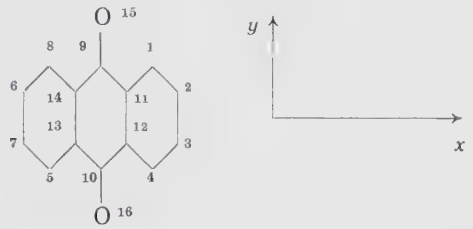
Pour les orbitales de symétrie :

S_xS_y on a $c_1 = c_4 = c_5 = c_8$; $c_2 = c_3 = c_6 = c_7$; $c_9 = c_{10}$; $c_{11} = c_{12} = c_{13} = c_{14}$; $c_{15} = c_{16}$.

S_xA_y $c_1 = c_4 = -c_5 = -c_8$; $c_2 = c_3 = -c_6 = -c_7$; $c_9 = c_{10} = 0$; $c_{11} = c_{12} = -c_{13} = -c_{14}$; $c_{15} = c_{16} = 0$.

A_xS_y $c_1 = -c_4 = -c_5 = c_8$; $c_2 = -c_3 = -c_6 = c_7$; $c_9 = -c_{10}$; $c_{11} = -c_{12} = -c_{13} = c_{14}$; $c_{15} = -c_{16}$.

A_xA_y $c_1 = -c_4 = c_5 = -c_8$; $c_2 = -c_3 = c_6 = -c_7$; $c_9 = c_{10} = 0$; $c_{11} = -c_{12} = c_{13} = -c_{14}$; $c_{15} = c_{16} = 0$.



i	k_i		c_1	c_2	c_9	c_{11}	c_{15}
1..	− 2,564 67	S_xS_y	0,116 31	0,074 34	0,390 21	0,223 97	0,457 50
2..	− 2,392 91	A_xS_y	0,040 68	0,011 99	0,414 90	0,085 36	0,556 49
3..	− 2,000 00	S_xA_y	0,288 68	0,288 68	0	0,288 68	0
4..	− 1,893 10	S_xS_y	0,260 19	0,291 34	− 0,134 12	0,201 23	− 0,309 62
5..	− 1,022 97	S_xS_y	0,007 76	0,337 80	− 0,025 56	− 0,329 86	0,231 05
6..	− 1,008 50	A_xS_y	0,398 67	0,198 49	0,016 99	0,203 57	− 0,141 97
7..	− 1,000 00	S_xA_y	0	0,353 55	0	− 0,353 55	0
8..	− 1,000 00	A_xA_y	0,408 25	0,204 12	0	0,204 12	0
9..	0,556 51	A_xS_y	0,096 55	0,217 71	− 0,361 56	− 0,271 45	0,329 34
10..	0,831 13	S_xS_y	− 0,363 32	0,198 41	0,289 50	0,103 55	− 0,228 05
11..	1,000 00	S_xA_y	− 0,408 25	0,204 12	0	0,204 12	0
12..	1,000 00	A_xA_y	0	0,353 55	0	0,353 55	0
13..	1,432 19	A_xS_y	− 0,152 44	0,352 71	0,350 87	− 0,134 39	− 0,213 28
14..	1,449 61	S_xS_y	− 0,191 59	0,078 21	− 0,495 26	0,199 52	0,299 07
15..	2,000 00	A_xA_y	− 0,288 68	0,288 68	0	0,288 68	0
16..	2,212 70	A_xS_y	− 0,238 42	0,196 61	− 0,271 54	0,330 95	0,127 31

La somme des énergies des orbitales occupées (i de 1 à 8) est :

$$\sum_{i=1}^{8} 2\,E_i = 16\,\alpha_c + 25{,}764\,30\,\beta_{c=c}.$$

Si les liaisons étaient localisées, on aurait :

$$W_{loc.} = 16\,\alpha_c + 21{,}235\,20\,\beta_{c=c}$$

L'énergie de résonance de l'anthraquinone-9,10 est donc :

$$R = 4{,}529\,10\,\beta_{c=c}.$$

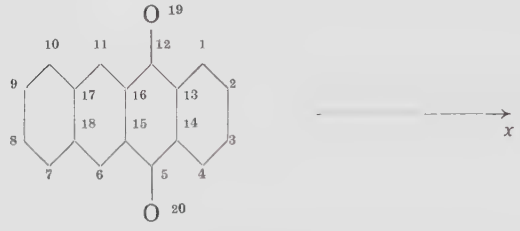
VI. — NAPHTACÈNE-5,12 QUINONE

Symétrie C_{2v}

Pour les orbitales dont la symétrie est :

S_x on a $c_1 = c_4$; $c_2 = c_3$; $c_5 = c_{12}$; $c_6 = c_{11}$; $c_7 = c_{10}$; $c_8 = c_9$;
$c_{13} = c_{14}$; $c_{15} = c_{16}$; $c_{17} = c_{18}$; $c_{19} = c_{20}$.

A_x $c_1 = -c_4$; $c_2 = -c_3$; $c_5 = -c_{12}$; $c_6 = -c_{11}$; $c_7 = -c_{10}$;
$c_8 = -c_9$; $c_{13} = -c_{14}$; $c_{15} = -c_{16}$; $c_{17} = -c_{18}$; $c_{19} = -c_{20}$.



i	ki		c_1	c_2	c_5	c_6	c_7	c_8	c_{13}	c_{15}	c_{17}	c_{19}
1	-2,575 23	S_x	0,110 17	0,069 94	0,377 61	0,144 28	0,070 15	0,044 54	0,213 77	0,235 42	0,136 13	0,439 33
2	-2,393 07	A_x	0,040 67	0,011 99	-0,414 83	-0,041 79	-0,006 83	-0,002 01	0,085 34	-0,085 67	0,014 33	0,556 32
3	-2,266 71	S_x	0,082 42	0,065 07	0,119 69	-0,259 71	-0,298 09	-0,235 32	0,121 76	-0,148 33	-0,440 35	0,179 53
4	-1,944 24	S_x	0,380 65	0,403 13	-0,104 15	-0,010 54	0,064 22	0,068 02	0,336 95	-0,077 35	0,056 85	-0,223 91
5	-1,592 68	S_x	0,026 97	0,045 50	-0,047 47	0,261 00	-0,247 14	-0,416 99	-0,002 55	0,392 31	0,023 37	-0,193 41
6	-1,301 88	A_x	0,002 57	0,001 11	-0,004 26	0,397 24	0,398 52	0,173 13	0,002 23	0,171 46	-0,345 70	0,066 93
7	-1,019 36	S_x	0,007 22	0,372 95	-0,023 84	0,009 69	-0,004 90	-0,252 80	-0,365 59	-0,237 93	0,247 81	0,211 13
8	-1,004 35	A_x	0,570 37	0,284 57	-0,012 43	0,000 13	0,007 46	0,003 71	0,288 29	-0,003 66	-0,003 79	-0,101 68
9	-1,000 00	S_x	0	0,316 23	0	0	0	0 316 23	-0,316 23	0,316 23	-0,316 23	0
10	-0,627 99	A_x	0,019 20	0,011 79	0,031 28	0,414 76	-0,424 24	-0,260 59	0,000 26	0,266 29	0,005 83	0,087 48
11	0,569 24	S_x	-0,079 50	0,050 66	0,146 65	-0,433 10	0,391 34	-0,249 38	-0,005 41	0,219 93	0,026 61	-0,132 62
12	0,580 72	A_x	0,097 37	0,232 23	0,364 08	-0,121 51	0,054 16	0,129 18	-0,288 77	0,231 19	0,160 63	0 327 13
13	0,911 37	S_x	-0,518 58	0,271 31	0,223 03	0,037 00	-0,143 37	0,075 01	0,201 30	-0,089 37	0,055 65	-0,169 01
14	1,000 00	A_x	0	0,316 23	0	0	0	-0,316 23	-0,316 23	-0,316 23	-0,316 23	0
15	1,242 52	S_x	-0,183 58	0,081 86	-0,240 60	0,297 46	0,378 27	-0,168 68	0,146 23	-0,068 27	-0,301 33	0,157 61
16	1,326 67	A_x	-0,109 84	0,336 25	-0,286 80	0,185 37	-0,118 32	0,362 21	-0,190 52	-0,040 68	0,205 24	-0,181 61
17	1,475 10	S_x	-0,162 63	0,065 71	-0,447 52	-0,256 87	-0,155 58	0,062 86	0,174 19	0,212 27	0,166 64	0,267 67
18	1,750 47	A_x	-0,183 70	0,244 78	-0,210 13	-0,163 57	0,238 34	-0,317 58	0,076 78	0,385 96	0,099 63	-0,113 95
19	2,121 11	A_x	-0,333 28	0,297 27	0,209 97	-0,055 48	-0,146 95	0,131 14	0,409 64	-0,062 89	-0,180 56	0,101 16
20	2,348 33	A_x	-0,079 26	0,058 78	0,154 07	0,299 12	0,256 43	-0,190 15	0,127 34	-0,290 40	0,412 03	0,069 47

La somme des énergies des orbitales occupées (i de 1 à 10) est :

$$\sum_{i=1}^{10} 2\,E_i = 20\,\alpha_c + 31{,}451\,02\,\beta_{c=c}$$

Si les liaisons étaient localisées, on aurait :

$$W_{loc.} = 20\,\alpha_c + 25{,}235\,20\,\beta_{c=c}$$

L'énergie de résonance de la naphtacène-5,12 quinone est donc :

$$R = 6{,}215\,82\,\beta_{c=c}$$

VII. — PENTACENE-6,13 QUINONE

Symétrie D_{2h}

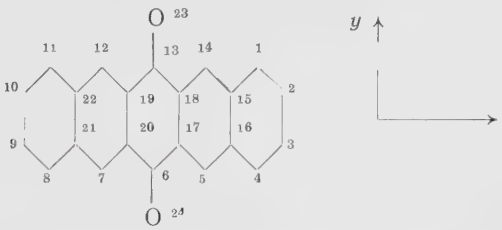
Pour les orbitales dont la symétrie est :

S_xS_y on a $c_1 = c_4 = c_8 = c_{11}$; $c_2 = c_3 = c_9 = c_{10}$; $c_5 = c_7 = c_{12} = c_{14}$; $c_6 = c_{13}$; $c_{15} = c_{16} = c_{21} = c_{22}$; $c_{17} = c_{18} = c_{19} = c_{20}$; $c_{23} = c_{24}$.

S_xA_y $c_1 = c_4 = -c_8 = -c_{11}$; $c_2 = c_3 = -c_9 = -c_{10}$; $c_6 = c_{13} = 0$; $c_5 = -c_7 = -c_{12} = c_{14}$; $c_{15} = c_{16} = -c_{21} = -c_{22}$; $c_{17} = c_{18} = -c_{19} = -c_{20}$; $c_{23} = c_{24} = 0$.

A_xS_y on a $c_1 = -c_4 = -c_8 = c_{11}$; $c_2 = -c_3 = -c_9 = c_{10}$; $c_6 = -c_{13}$; $c_5 = c_7 = -c_{12} = -c_{14}$; $c_{15} = -c_{16} = -c_{21} = c_{22}$; $c_{17} = -c_{18} = -c_{19} = c_{20}$; $c_{23} = -c_{24}$.

A_xA_y $c_1 = -c_4 = c_8 = -c_{11}$; $c_2 = -c_3 = c_9 = -c_{11}$; $c_6 = c_{13} = 0$; $c_5 = -c_7 = c_{12} = -c_{14}$; $c_{15} = -c_{16} = c_{21} = -c_{22}$; $c_{17} = -c_{18} = -c_{19} = c_{20}$; $c_{23} = -c_{24} = 0$.



i	ki		c_1	c_2	c_5	c_6	c_{15}	c_{17}	c_{23}
1	-2,584 45	S_xS_y	0,065 19	0,041 14	0,136 56	0,368 17	0,127 33	0,225 61	0,425 49
2	-2,393 23	A_xS_y	0,006 82	0,002 01	-0,041 77	-0,414 76	0,014 32	-0,085 65	0,556 15
3	-2,302 78	S_xA_y	0,212 52	0,163 13	0,212 52	0	0,326 26	0,163 13	0
4	-2,222 57	S_xS_y	0,216 75	0,177 29	0,155 46	-0,175 41	0,304 45	0,041 07	-0,274 47
5	-1,618 03	S_xA_y	0,185 87	0,300 75	-0,185 87	0	0	-0,300 75	0
6	-1,572 18	S_xS_y	0,167 44	0,292 63	-0,184 26	0,058 87	-0,029 39	-0,260 29	0,253 07
7	-1,302 78	A_xA_y	0,282 54	0,122 69	-0,282 54	0	0,245 39	-0,122 69	0
8	-1,301 00	A_xS_y	0,281 03	0,122 13	-0,279 23	0 005 98	0,243 49	-0,119 79	-0,094 71
9	-1,015 67	S_xS_y	0,004 45	0,283 92	-0,008 83	0,021 77	-0 279 40	0 270 43	-0,189 00
10	-1,000 00	S_xA_y	0	0,288 68	0	0	-0,288 68	0,288 68	0
11	-0,638 05	A_xS_y	0,299 38	0,182 77	0,285 86	-0,044 05	-0,008 25	0,190 65	0,125 42
12	-0,618 03	A_xA_y	0,300 75	0,185 87	0,300 75	0	0	0,185 87	0
13	0,534 39	S_xS_y	-0,267 63	0,174 42	0,315 81	-0,175 06	-0,031 40	-0,237 37	0,161 49
14	0,607 03	A_xS_y	0,055 00	0,139 97	0,123 13	-0,367 72	-0,173 36	-0 248 10	-0,325 59
15	0,618 03	S_xA_y	-0,300 75	0,185 87	0,300 75	0	0	-0,185 87	0
16	1,000 00	A_xA_y	0	0,288 68	0	0	-0,288 68	-0,288 68	0
17	1,167 67	S_xS_y	-0,286 58	0,132 21	-0,152 21	0,342 91	0,202 42	-0,024 70	-0,231 73
18	1,256 16	A_xS_y	-0,087 19	0,340 38	-0,146 33	0,263 96	-0,230 85	-0,047 04	0,171 95
19	1,302 78	S_xA_y	-0,282 55	0,122 70	-0,282 55	0	0,245 40	0,122 70	0
20	1,492 81	S_xS_y	-0,130 24	0,052 24	-0,224 17	-0 426 04	0,142 17	0,192 47	0,253 14
21	1,618 03	A_xA_y	-0,185 87	0,300 75	-0,185 87	0	0	0,300 75	0
22	1,896 10	A_xS_y	-0,200 42	0,223 65	-0,060 30	0,303 78	0,156 36	0,270 70	-0,156 99
23	2,302 78	A_xA_y	-0,212 52	0,163 13	0,212 52	0	0,326 26	-0,163 13	0
24	2,373 00	A_xS_y	-0,174 76	0,127 28	0,219 87	-0,169 77	0,287 42	-0,234 33	0,076 02

La somme des énergies des orbitales occupées (i de 1 à 12) est :

$$\sum_{i=1}^{12} 2\,E_i = 24\,\alpha_c + 37{,}137\,54\,\beta_{c=c},$$

Si les liaisons étaient localisées, on aurait :

$$W_{loc.} = 24\,\alpha_c + 29{,}235\,20\,\beta_{c=c}$$

L'énergie de résonance de la pentacène-6,13 quinone est donc :

$$R = 7{,}902\,34\,\beta_{c=c}.$$

APPENDICE II

CALCULS RELATIFS A LA P.BENZOHYDROQUINONE

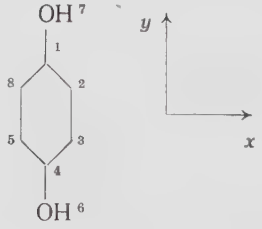
Paramètres utilisés :

$$\delta_0 = 1{,}2$$
$$\eta_{C-O} = 0{,}8$$

Symétrie D_{2h}

Pour les orbitales dont la symétrie est :

S_xS_y on a $c_1 = c_4$; $c_2 = c_3 = c_5 = c_6$; $c_7 = c_8$.
S_xA_y $c_1 = c_4 = 0$; $c_2 = c_3 = -c_5 = -c_6$; $c_7 = c_8 = 0$.
A_xS_y $c_1 = c_4$; $c_2 = -c_3 = -c_5 = c_6$; $c_7 = -c_8$.
A_xA_y $c_1 = c_4 = 0$; $c_2 = -c_3 = c_5 = -c_6$; $c_7 = c_8 = 0$.



i	k_i	Symétrie	c_1	c_2	c_7
1.....	− 2,235 96	S_xS_y	0,414 83	0,335 63	0,320 34
2.....	− 1,793 76	A_xS_y	0,403 40	0,144 39	0,543 52
3.....	− 1,148 18	S_xS_y	0,038 90	0,262 54	− 0,600 52
4.....	− 1,000 00	S_xA_y	0	0,500 00	0
5.....	− 0,474 42	A_xS_y	0,399 32	0,270 83	− 0,440 28
6.....	1,000 00	A_xA_y	0	0,500 00	0
7.....	1,184 13	S_xS_y	0,570 02	− 0,260 98	− 0,191 27
8.....	2,068 18	A_xS_y	0,416 87	− 0,390 26	− 0,147 03

La molécule possède 10 électrons π dont 4 proviennent des paires libres des oxygènes [58]
Ces électrons vont remplir les cinq premiers niveaux et leur énergie totale sera donc :

$$\sum_{i=1}^{5} 2\,E_i = 10\,\alpha_c + 13{,}304\,62\,\beta_{cc}.$$

Si ces électrons étaient localisés, six d'entre eux formeraient trois doubles liaisons dont chacune aurait une énergie de $2\ \alpha_c + 2\ \beta_{cc}$; les quatre autres électrons seraient localisés sur les oxygènes, et possèderaient chacun, avec les paramètres utilisés, une énergie égale à $\alpha_c + 1{,}2\ \beta_{cc}$. On a donc :

$$W_{loc.} = 10\ \alpha_c + 10{,}8\ \beta_{cc}$$

d'où une *énergie de résonance*

$$R = 2{,}504\,62\ \beta_{cc}$$

Les indices de structure calculés à partir des coefficients c_r^i sont les suivants :

Indices de charge :

$q_1 = q_4 = 0{,}991\,6$; $q_2 = q_3 = q_5 = q_6 = 1{,}051\,6$; $q_7 = q_8 = 1{,}905\,0$

Indices de liaison :

$p_{1-2} = p_{3-4} = p_{4-5} = p_{6-1} = 0{,}631\,7$; $p_{2-3} = p_{5-6} = 0{,}674\,8$;
$p_{1-7} = p_{4-8} = 0{,}305\,9$.

Indices de valence libre :

$F_1 = F_4 = 0{,}162\,7$; $F_2 = F_3 = F_5 = F_6 = 0{,}425\,6$.

Polarisabilités (en unités $\frac{1}{\beta_{cc}}$) :

$\pi_{2,2} = 0{,}410\,8$; $\pi_{3,2} = -0{,}286\,5$; $\pi_{5,2} = -0{,}101\,9$; $\pi_{6,2} = 0{,}000\,9$.

APPENDICE III

ENERGIES DE RESONANCE ET POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION

Si R_{QH_2} et R_Q sont respectivement les énergies de résonance de l'hydroquinone et la quinone correspondantes, le potentiel d'oxydo-réduction E_0 des p.quinones polycycliques non substituées peut être exprimé par la relation (*cf.* Deuxième partie,c hap. III et *fig.* II-5) $E_0 = k_1 (R_{QH_2} - R_Q) + cte$, k_1 étant une constante positive, si E_0 est exprimé en volts et $(R_{QH_2} - R_Q)$ en unités β_{cc}.

Dans le calcul des énergies de résonance $R = W_0 - W_{loc.}$, on peut admettre que $W_{loc.}$ varie très peu sous l'influence des substituants à l'intérieur d'une série donnée et que la variation d'énergie de résonance dépend seulement de celle de l'énergie W_0 due aux électrons π.

Quinones substituées.

Si l'on ne tient compte que des perturbations $\delta\alpha_r$ des intégrales coulombiennes des atomes r portant les substituants, l'énergie W due aux électrons π s'écrit, en développant en série de TAYLOR :

$$W = W_0 + \sum_r \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_r}\right)_0 \delta\alpha_r + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \left(\frac{\partial^2 W}{\partial \alpha_r \, \partial \alpha_s}\right)_0 \delta\alpha_r \, \delta\alpha_s + \ldots\ldots$$

Comme

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_r}\right)_0 = q_r \text{ et } \left(\frac{\partial^2 W}{\partial \alpha_r \, \partial \alpha_s}\right)_0 = \pi_{sr} \; (^{80,\,81})$$

on a :

$$W = W_0 + \sum_r q_r \, \delta\alpha_r + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \pi_{sr} \, \delta\alpha_r \, \delta\alpha_s \ldots\ldots \qquad (I)$$

où q_r et $\pi_{s,\,r}$ sont relatifs à la molécule non substituée.

Approximation du premier ordre :

On a $W - W_0 = \delta W = \delta R = \Sigma q_r \, \delta\alpha_r$. Dans le cas de la p.benzoquinone, les quatre sommets substituables possèdent des charges q_r identiques, tant pour la forme hydroquinone que pour la forme quinone. On peut donc écrire :

$$\delta R = q_2 \sum_r \delta\alpha_r \qquad (II)$$

Si q'_2 et q_2 sont respectivement les charges des sommets substituables de l'hydroquinone et de la quinone, on peut donc écrire :

$$\delta R_{QH_2} - \delta R_Q = \Delta (\delta R) = (q'_2 - q_2) \sum \delta\alpha_r \qquad (III)$$

On a donc :

$$\Delta E_o = k_1 (q'_2 - q_2) \sum_r \delta\alpha_r \qquad (IV)$$

On obtiendrait des expressions semblables pour la naphtoquinone-1,4 et l'anthraquinone-1,4, en considérant séparément les sommets identiques.

Approximation du second ordre :

Pour simplifier les calculs, nous considérerons seulement le cas de substituants identiques, sans tenir compte de leurs interactions. L'expression (III) s'écrit alors :

$$\delta W = \delta R = nq_2 \delta\alpha_r + \frac{1}{2} (\delta\alpha_r)^2 \sum_r \sum_s \pi_{s,r} \qquad (V)$$

n étant le nombre de sommets r et s substitués.

A titre d'exemple, la relation (V), appliquée à la p.benzoquinone disubstituée-2,3 identiquement, donne :

$$\delta R_Q = 2 q_2 \delta\alpha_r + \frac{1}{2} (2\pi_{2,2} + 2\pi_{3,2}) (\delta\alpha_r)^2 \text{ pour la quinone}$$

et

$$\delta R_{QH2} = 2 q'_2 \delta\alpha_r + \frac{1}{2} (2\pi'_{2,2} + 2\pi'_{3,2}) (\delta\alpha_r)^2 \text{ pour l'hydroquinone.}$$

On a donc :

$$\Delta(\delta R) = 2 (q'_2 - q_2) \delta\alpha_r + \frac{1}{2} [2 (\pi'_{2,2} - \pi_{2,2}) + 2 (\pi'_{3,2} - \pi_{3,2})] (\delta\alpha_r)^2$$

Les coefficients portés dans le tableau II-10 ont été ainsi calculés, en tenant compte de l'influence de la symétrie initiale sur les valeurs des polarisabilités.

Quinones polycycliques (calcul approché).

La fixation d'un noyau aromatique sur l'une des doubles liaisons de la p.benzoquinone entraîne une modification $\delta\beta_{2-3}$ de l'intégrale d'échange de cette liaison.

On a donc :

$$\delta W = \delta R = \frac{\partial W}{\partial \beta_{2-3}} \delta\beta_{2-3} = 2p_{2-3} \delta\beta_{2-3}$$

et, en raisonnant comme précédemment :

$$\Delta(\delta R) = 2 (p'_{2-3} - p_{2-3}) \delta\beta_{2-3} \qquad (VI)$$

Cette expression sera utilisée pour l'étude de la relation entre fréquences $\nu_{c=o}$ et potentiels d'oxydo-réduction (Appendice IV).

APPENDICE IV

RELATION ENTRE LES FREQUENCES $\nu_{C=O}$ ET LES POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION

On peut, en première approximation, admettre que les variations de fréquences sont liées linéairement aux modifications d'indices de liaison selon la relation : $\Delta\nu_{C=O} = C.\Delta p_{C=O}$ (*cf.* p. 60).

Si l'on ne considère que la perturbation $\delta\alpha_r$ provenant de la fixation d'un substituant sur l'atome r, les deux liaisons carbonyle 1,7 et 4,8 de la p.benzoquinone subissent les modifications d'indice de liaison.

$$\delta p_{1-7} = \sum_r \pi_{1-7,r}\,\delta\alpha_r \quad \text{et} \quad \delta p_{4-8} = \sum_r \pi_{4-8,r}\,\delta\alpha_r \qquad \text{(VII)}$$

Dans la relation expérimentale, les valeurs moyennes des fréquences ont été utilisées (*cf.* p. 79) ; il faut donc ici considérer la valeur moyenne :

$$\delta p_{C=O} = \sum_r \frac{\pi_{1-7,r} + \pi_{4-8,r}}{2}\,\delta\alpha_r \qquad \text{(VIII)}$$

En tenant compte de l'influence de la symétrie sur les valeurs numériques des polarisabilités, cette expression s'écrit finalement :

$$\delta p_{C=O} = \frac{\pi_{1-7,2} + \pi_{4-8,2}}{2} \sum_r \delta\alpha_r \qquad \text{(IX)}$$

quelles que soient les substitutions effectuées sur la p.benzoquinone.

D'où :

$$\Delta\nu_{C=O} = C.\,\delta p_{C=O} = C.\,\frac{\pi_{1-7,2} + \pi_{4-8,2}}{2} \sum_r \delta\alpha_r \qquad \text{(X)}$$

Par ailleurs, pour les mêmes substituants, on aura la relation (IV) :

$$\Delta E_O = k_1\,(q'_2 - q_2) \sum_r \delta\alpha_r$$

En éliminant $\sum_r \delta\alpha_r$ entre les expressions (IV) et (X) on obtient la relation :

$$\Delta\nu_{C=O} = K\,\frac{\pi_{1-7,2} + \pi_{4-8,2}}{2\,(q'_2 - q_2)}\,\Delta E_O \qquad \text{(XI)}$$

faisant dépendre linéairement, en première approximation, les fréquences $\nu_{C=O}$ des potentiels d'oxydo-réduction, indépendamment de la nature et de l'emplacement des substituants.

Dans l'expression du coefficient angulaire, la constante K est positive (si les polarisabilités sont exprimées en unités $\frac{1}{\beta_{cc}}$) de même que la différence $q'_2 - q_2$ (*cf.* tableau II-10). Le signe de la pente est donc celui de la somme des polarisabilités présente au numérateur. Or, cette somme (exprimée en unités $\frac{1}{\beta_{cc}}$) est positive ; par conséquent la pente de la droite représentative est également positive.

Pour des substitutions sur les sommets 2 et 3 de la double liaison du noyau quinonique de la naphtoquinone-1,4 on arrive à une expression très voisine de la relation (XI). Les valeurs des charges des sommets 2 et 3 et des polarisabilités $\pi_{1-11,2}$ et $\pi_{4-12,2}$ étant très voisines des valeurs correspondantes dans la p.benzoquinone, la pente de la droite représentative relative à la naphtoquinone-1,4 est très proche de celle trouvée pour la p.benzoquinone.

On obtient donc ainsi, comme dans les relations expérimentales, deux droites à pente positive et sensiblement parallèles.

Dans le cas des p.quinones polycycliques, d'après (VI) on a :

$$\Delta E_0 = k_2 \, (p'_{2-3} - p_{2-3}) \, \delta\beta_{2-3}$$

et

$$\Delta\nu_{C=O} = C.\pi_{1-7,\,2-3} \, \delta\beta_{2-3}$$

d'où

$$\Delta\nu_{C=O} = K' \frac{\pi_{1-7,\,2-3}}{(p'_{2-3} - p_{2-3})} \Delta E_0 \qquad \text{(XIII)}$$

La pente est, cette fois, négative, car $\pi_{1-7,\,2-3}$ (exprimé en unités $\frac{1}{\beta_{cc}}$) est positif et la différence $(p'_{2-3} - p_{2-3})$ est négative (*cf.* Appendice II et *fig.* II-2). On retrouve donc, ici encore, la relation expérimentale.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bellamy (L. J.). — *The Infrared Spectra of complex molecules*, Wiley and Sons, New York, 1954.
2. Barnes (R. B.), Gore (R.G.), Liddel (U.), Williams (V. Z.). — *Infrared spectroscopy*, Reinhold, New York, 1944.
3. Jones (N.), Sandorfy (C.). — « Infra-red and Raman spectroscopy applications » *Cheminal Applications of Spectroscopy*. Interscience Publ., New York, 1956.
4. Bergmann (E. D.), Pinchas (S.). — *Bull. Soc. Chim.*, **1951,** 661, 669.
5. Cosgrove (D. J.), Daniels (D. G. H.), Whitehead (J. K.), Goulden (J. D. S.). — *J. Chem. Soc.*, **1952,** 4821.
6. Flett (M. St. C.). — *J. Chem. Soc.*, **1948,** 441.
7. Hadzi (D.), Sheppard (N.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73,** 5460.
8. Hadzi (D.). — *Archiv. Chem.* (Yougoslavie), 1953, **25,** 33.
9. Hadzi (D.), Sheppard (N.). — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50,** 911.
10. Josien (Mlle M.-L.), Fuson (N.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73,** 478.
11. Josien (Mlle M.-L.), Fuson (N.). — *Bull. Soc. Chim.*, **1952,** 389 (contient une bibliographie détaillée).
12. Josien (Mlle M.-L.), Fuson (N.), Lebas (Mlle J.-M.), Gregory (T. M.). — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21,** 331.
13. Fuson (N.), Josien (Mlle M.-L.), Shelton (Miss E. M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76,** 2526.
14. Josien (Mlle M.-L.), Deschamps (J.). — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52,** 213.
15. Hadni (A.), Deschamps (J.), Josien (Mlle M.-L.). — C. R., 1956, **242,** 1014.
16. Josien (Mlle M.-L.), Deschamps (J.). — *C. R.*, 1956, **242,** 3067.
17. Josien (Mlle M.-L.), Deschamps (J.). — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53,** 885.
18. Lecomte (J.). — *Bull. Soc. Chim.*, **1955,** 717, 748.
19. Otting (W.), Steiger (G.). — *Chem. Ber.*, 1955, **88,** 828.
20. Marini-Bettolo (G. B.), Paoloni (L.). — *Gazz. Chim. Ital.*, 1954, **84,** 327.
21. Souchay (P.), Tatibouet, Barchewitz (P.). — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15,** 523.
22. Bonino (G.-B.), Scrocco (E.), Chiorboli (P.). — *C. R. Acad. Lincei*, 1950 (VIII), IX, 17.
23. Herzberg (G.). — *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand, New York, 1951.
24. Mathieu (J.-P.). — *Spectres de vibrations et symétrie des molécules et des cristaux*. Hermann, Paris, 1945.
25. Wilson (E. B. Jr.), Decius (J. C.), Cross (P. C.). — *Molecular Vibrations*, Mac Graw Hill C°, New York, 1955.
26. Mathieu (J.-P.). — *Loc. cit.* (24), p. 436-437.
27. Burkard (O.). — *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1938, **8,** 365.
28. Halford (J. O.). — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24,** 830.
29. Josien (Mlle M.-L.), Lascombe (J.), Lecomte (J.), Mathieu (J.-P.). — *C. R.*, 1955, **240,** 1982.
    Lascombe (J.), Josien (Mlle M.-L.). — *Bull. Soc. Chim.*, **1955,** 1227.
30. Bellamy (L. J.). — *Loc. cit.* (1), p. 30 et p. 118.
31. Bellamy (L. J.). — *Loc. cit.* (1), p. 60.
32. Downie (A. R.), Magoon (M. G.), Purcell (T.), Crawford (B. Jr.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1953, **43,** 941.

33. Yates (P.), Ardao (M. I.), Fieser (L. F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78,** 650.
34. Josien (Mlle M.-L.), Lascombe (J.). — *a*) *C. R.*, 1954, **239,** 51 ; *b*) *J. Chim. Phys.*, 1955, **52,** 162.
35. Randall (H. M.), Fowler (G.), Fuson (N.), Dangl (R.). — *Infrared determination of organic structures.* D. Van Nostrand and C°, New York, 1945.
36. Wilson (E. B. Jr). — *Phys. Rev.*, 1934, **45,** 706.
37. Josien (Mlle M.-L.) et Lebas (Mlle J.-M.). — *Bull. Soc. Chim.*, **1956,** 57.
38. Josien (Mlle M.-L.), Fuson (N.). — Non publié.
39. Bayliss (N. S.), Cole (A. R. H.), Little (L. H.). — *Austral. J. Chem.*, 1955, **8,** 26.
40. Andrews (L. J.), Keefer (R. M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75,** 3776.
41. Josien (Mlle M.-L.), Lascombe (J.). — *Loc. cit.* (34*b*).
42. Ramsay (D. A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74,** 72.
43. Hammick (D. L.), Hampson (G. C.), Jenkins (G. I.). — *J. Chem. Soc.*, **1938,** 1263.
44. Jenkins (G. I.). — *J. Chem. Soc.*, **1936,** 910.
45. Coop (I. E.), Sutton (L. E.). — *J. Chem. Soc.*, **1938,** 1269.
46. Kofod (H.). — Act. Chim. Scand., 1953, **7,** 928 (d'après *Chem. Abst.*, 1954, 9135*i*).
47. Mulliken (R. S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72,** 600 et 1952, **74,** 811.
48. Mulliken (R. S.). — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56,** 801.
49. Jones (N.), Sandorfy (C.). — *Loc. cit.* (3), p. 487.
50. Brockmann (H.), Franck (B.). — *Naturwiss.*, 1955, **42,** 45.
51. Pullman (Mme A.) et Pullman (B.). — *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.
52. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Les Théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952.
53. Basu (S.). — *Trans. Far. Soc.*, 1956, **52,** 6.
54. Bonino (G.-B.), Rolla (M.). — *C. R. Acad. Lincei*, 1948 (VIII), IV, 24, 273 ; 1948 (VIII), V, 220, 294 ; 1949 (VIII), VI, 36.
55. Branch (G. E. K.), Calvin (M.). — *The Theory of Organic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New York, 1941.
56. Coulson (C. A.). — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42,** 106.
57. Coulson (C. A.), Heer (J. de). — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47,** 681.
58. Evans (M. G.), Gregerly (J.), Heer (J. de). — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45,** 312.
59. Evans (M. G.), Heer (J. de). — *Quart. Rev.*, 1950, **4,** 94.
60. Evans (M. G.), Heer (J. de). — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47,** 801.
61. Gold (V.). — *Trans. Far. Soc.*, 1950, **46,** 109.
62. Heer (J. de). — *Thèse*, Amsterdam, 1950.
63. Paoloni (L.). — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51,** 385.
64. Berthier (G.), Pullman (B.), Pontis (Mlle J.). — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49,** 365.
65. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (52), p. 259 et suiv.
66. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (51), p. 127-130.
67. Spruit (C. J. P.). — *Chem. Weekblad.*, 1947, **43,** 544.
68. Berliner (E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68,** 49.
69. Bonino (G. B.), Scrocco (E.). — *C. R. Acad. Lincei*, 1949 (VIII), VI, 421.
70. Kimura (M.), Shibata (S.). — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1954, **27,** 163.
71. Robertson (J.-M.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **A. 150,** 106.
72. Swingle (S.-M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76,** 1409.
73. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (52), p. 200.
74. Dainton (F. S.). — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42,** 122.
75. Gee (G.). — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42,** 122.
76. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (52), p. 177.
77. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (52), p. 510-511.
78. En particulier Hartmann (H.), Lorentz (E.). — *Zeit. für Naturforsch.*, 1952, **7 a**, 360.
79. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (52), p. 241.
80. Coulson (C. A.), Longuet-Higgins (H. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **A. 191,** 39.
81. Coulson (C. A.), Longuet-Higgins (H. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **A. 192,** 16.
82. Coulson (C. A.), Longuet-Higgins (H. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **A. 193,** 447.
83. Coulson (C. A.), Longuet-Higgins (H. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **A. 193,** 456.
84. Sutherland (G. B. B. M.), Dennison (D. D. M.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **A. 148,** 259.

85. Deschamps (J.). — Non publié.
86. Tanaka (J.), Nagakura (S.), Kubayashi (M.). — *J. Chem. Phys.*, 1950, **24,** 311.
87. Fieser (L. F.) et coll. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44,** 2480 ; 1923, **45,** 2194 ; 1924, **46,** 1868 ; 1927, **49,** 2604 ; 1928, **50,** 437 ; 1929, **51,** 3101 ; 1930, **52,** 5204 ; 1931, **53,** 802, 4120 ; 1934, **56,** 1565 ; 1935, **57,** 491.
88. Diatkina (M.), Syrkin (J.). — *Acta Physico chim. U. R. S. S.*, 1946, **21,** 921.
89. Fieser (L. F.), Fieser (M.). — *Organic Chemistry*. Heath and C°, 2e édition, Boston, U. S. A., 1950, p. 755.
90. Daudel (R.), Sandorfy (C.), Vroelant (C.), Yvan (P.), Chalvet (O.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17,** 66, 304.
Chalvet (O.). — *Thèse*, Paris, Masson, 1954.
91. Brown (R. D.). — *Cf.* une série d'articles parus au *J. Chem. Soc.* depuis 1952.
92. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (52), p. 567-576.
93. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (52), p. 609-621.
94. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (52), p. 564.
95. Remick (A. E.). — *Electronic interpretations of organic chemistry*, Wiley and Sons, 2e édition, New York, 1950, p. 81.
96. Fieser (L. F.). — *Loc. cit.* (89), p. 763-764.
97. Remick (A. E.). — *Loc. cit.* (95), p. 351-357.
98. White (E. P.), Robertson (P. W.). — *J. Chem. Soc.*, **1939,** 1509.
99. Organic Reactions. — *Wiley and Sons*, New York, 1949, vol. 5, p. 137-190.
100. Bartlett (P. D.), Ryan (M. J.), Cohen (S. G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64,** 2469.
101. Fieser (L. F.). — *Loc. cit.* (89), p. 764-765.
102. Fieser (L. F.). — *Loc. cit.* (89), p. 766.
103. *Traité de Chimie organique*, Masson, Paris, tome VIII, fasc. 1, 1947, p. 14.
104. Schonberg (A.) et coll. — Voir en particulier, *Nature*, 1947, **160,** 401.
105. Lalande (R.). — *Thèse*, Bordeaux, 1955.
106. Ardao (M. I.), Fieser (L. F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78,** 774.
107. Pummerer, Pfaff, Riegelbauer, Rosenhauer. — *Ber.*, 1939, **72,** 1623.
108. Fieser (L. F.). — *Loc. cit.* (89), p. 758-759.
109. Dewar (M. J. S.). — *The Electronic Theory of organic chemistry*, Oxford, 1949, p. 195.
110. Remick (A. E.). — *Loc. cit.* (95), p. 82.
111. Anslow (W. K.), Raistrick (H.). — *J. Chem. Soc.*, **1939,** 1446.
112. Fieser (L. F.). — *Loc. cit.* (89), p. 759.
113. Martynoff (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, **1947,** 52.
Cavallito (C. J.), Soria (A. E.), Hoppe (J. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72,** 2661.
114. Fichter. — *Annalen*, 1908, **361,** 363.
115. Asp (L.), Lindberg (B.). — *Act. Chim. Scand.*, 1950, **4,** 1192.
Lindberg (B.). — *Act. Chim. Scand.*, 1952, **6,** 1048 ; 1953, **7,** 514.
116. *Traité de chimie organique*. — *Loc. cit.* (103), p. 10.
117. Allen (C. F. H.), Wilson (C. V.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63,** 1756.
118. Moore (M. B.), Ashburn (W. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77,** 6384.
119. Thiele, Winter. — *Annalen*, 1900, **311,** 344.
120. Erdtmann (H.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **A. 143,** 180.
121. Oliverio (A.), Castelfranchi (G.). — *Gazz. Chim. Ital.*, 1950, **80,** 776.
Burton (H.), Praill (P. F. G.). — *J. Chem. Soc.*, **1952,** 2456.
122. Anslow (W. K.), Ashley, Raistrick (H.). — *J. Chem. Soc.*, **1938,** 1439.
123. Fieser (L. F.). — *Loc. cit.* (89), p. 767.
124. Fieser (L. F.), Chang (F. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64,** 2043.
Fieser (L. F.), Oxford (A. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64,** 2060.
125. Aparicio (F. J. L.), Waters (W. A.). — *J. Chem. Soc.*, **1952,** 4666.
126. Renbaum (A.), Szwarc (M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77,** 4468.
127. a) *Traité de chimie organique*, *loc. cit.* (103), p. 15.
b) *Traité de chimie organique*, tome XVII, fasc. 1, 1949, p. 557.
128. Pullman (B.) et Pullman (Mme A.). — *Loc. cit.* (52), p. 586-595.
129. *Traité de chimie organique*, *loc. cit.* (127*b*), p. 557.

130. *Elsevier's Encyclopaedia of organic chemistry*, Elsevier Publ., Amsterdam, 1952 vol. 12_b, p. 2769.
131. *Traité de chimie organique*, tome XVII, fasc. 2, 1949, p. 1147.
132. Fieser (L. F.). — *Loc. cit.* (89), p. 817-820.
133. *Traité de chimie organique, loc. cit.* (131), p. 1144.
134. Fieser (L. F.). — *Loc. cit.* (89), p. 813.
135. Fieser (L. F.). — *Loc. cit.* (89), p. 814-815.
136. *Traité de chimie organique, loc. cit.* (131), p. 1145.
137. Smith (L. I.), Irwin (W. B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63,** 1036.
138. *Traité de chimie organique, loc. cit.* (103), p. 18.
139. Kharash (M. S.), Reinmuth (O.). — *Grignard Reactions of non metallic substances*, Prentice Hall, New York, 1954, p. 529-548.
140. Allen (C. F. H.), Bell (A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64,** 1253.
141. Sarauw. — *Annalen*, 1884, **209,** 99.
142. Conant (J. B.), Fieser (L. F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45,** 2194.
143. Heilbronn (I.), Bunbury (H. M.). — *Dictionnary of organic compounds*, Eyre et Spottiswoode, 1953.
144. Levy et Schultz. — *Annalen*, 1881, **210,** 133.
145. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Band VII*, Springer, Berlin, 1923 ; 1ste Ergänzungswerk, 1931 ; 2te Ergänzungswerk, 1944.
146. Oliveri et Tortorici. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1897, **27,** 584.
147. Den Hollander. — *Rec. Trav. Chim., P. B.*, 1920, **39,** 481.
148. Kollrepp. — *Annalen*, 1886, **234,** 1.
149. Schultz. — *Ber.*, 1882, **15,** 652.
150. *Traité de chimie organique, loc. cit.* (103), p. 18.
151. Schniter. — *Ber.*, 1887, **20,** 2283.
152. *Traité de chimie, loc. cit.* (127_b), p. 556.
153. Zincke et Schmidt. — *Ber.*, 1894, **27,** 2753.
154. *Elsevier's. Encyclopaedia, loc. cit.* (130), p. 2892 et suiv.
155. Bertheim. — *Ber.*, 1901, **34,** 1554.
156. Brass et Kohler. — *Ber.*, 1922, **55,** 2543.
157. Fries et Lohman. — *Ber.*, 1921, **54,** 2912.
158. MacElvain (S. M.), Engelhardt (E. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66,** 1077.
159. Adams (R.), Geissmann (T. A.), Baker (B. R.), Teeter (H. M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63,** 828.
160. Madinaveitia. — *Ann. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1933, **31,** 750.
161. Carrara et Bonnaci. — *Chim. Ind.* (Milan), 1944, **26,** 75.
162. *Elsevier's Encyclopaedia, loc. cit.* (130), p. 2781 et p. 2832.
163. Etienne (A.), Lepage (Y.). — *C. R.*, 1955, **240,** 1233.
164. Raudnitz. — *Ber.*, 1929, **62,** 2764.
165. Dienel. — *Ber.*, 1906, **39,** 926.
166. Lagodzinski. — *Ber.*, 1906, **39,** 1717.
167. *Elsevier's Encyclopaedia of organic chemistry*, vol. 13, p. 556.
168. *Elsevier's Encyclopaedia, loc. cit.* (167), p. 558.
169. Liebermann et Ruber. — *Ber.*, 1900, **33,** 1658.
170. Dimroth, Schultze et Heinze. — *Ber.*, 1921, **54,** 3025.
171. Waldmann et Poppe. — *Annalen*, 1937, **537,** 190.
172. Scrocco (E.), Marmani (O.). — *Ann. Chim. Ital.*, 1951, **41,** 716.
173. Wallenfels (P. K.), Mohle (W.). — *Ber.*, 1943, **76,** 924.
174. *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules*, fasc. II, Mathematical Institute, Oxford et Centre de chimie théorique de France, Paris.
175. *Traité de chimie organique, loc. cit.* (103), p. 8.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9

PREMIERE PARTIE. — **Etude par spectroscopie infra-rouge des p.quinones. Région de 1 560-1 700 cm-1** 11

INTRODUCTION 13

CHAPITRE PREMIER. — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS. 15

1° *Appareillage* 15

2° *Conditions d'étude* 16

3° *Résultats et commentaires* 17

CHAPITRE II. — ANALYSE DE L'INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE SUR LES VIBRATIONS $\nu_{C=O}$ DES P.QUINONES 25

1° *Symétrie des molécules et nombre de bandes* $\nu_{C=O}$ 25

2° *Quinones vraies et quinones méso* 28

3° *Influence de la nature des substituants sur les vibrateurs* C=O 30

4° *Effet produit par la disparition des doubles liaisons quinoniques des quinones vraies* 31

CHAPITRE III. — VIBRATIONS DU SQUELETTE CARBONÉ DANS LA RÉGION DE 1 560 A 1 620 CM-1 33

1° *p.benzoquinones* 33

2° *naphtoquinones-1,4* 34

3° *anthraquinones-1,4* 34

CHAPITRE IV. — PROBLÈMES D'INTERPRÉTATION DES SPECTRES DE LA P.BENZOQUINONE ET LA NAPHTOQUINONE-1,4 35

1° *Etat solide* 36

2° *Etat gazeux* 36

3° *Etat dissous* 37

4° *Etat actuel du problème* 41

DEUXIEME PARTIE — **Etude des p.quinones par la méthode des orbitales moléculaires L.C.A.O.** 43

INTRODUCTION 45

CHAPITRE PREMIER. — STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES P.QUINONES NON SUBSTITUÉES 47

1° *Choix des paramètres* 47

2° *Racines* k_i *des équations séculaires et coefficients* c_r^i *des orbitales atomiques* 49

3° *Energies de résonance* 49

4° *Diagrammes moléculaires* 50

5° *Polarisabilités* 54

CHAPITRE II. — INDICES DE LIAISON ET FRÉQUENCES $\nu_{C=O}$. APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES P.QUINONES SUBSTITUÉES 57

1° *Généralités* 57

2° *Application de la relation* (A) *dans le cas des p.quinones non substituées* 58

3° *Application aux quinones vraies substituées sur le noyau quinonique* 60

A. Etude qualitative dans le cas de substituants identiques 61

B. Détermination de paramètres caractéristiques des substituants. Calcul des fréquences $\nu_{C=O}$ des quinones vraies substituées 63

C. Diagrammes moléculaires des quinones vraies substituées 69

CHAPITRE III. — ENERGIES DE RÉSONANCE ET POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION 71

1° *Relation entre les énergies de résonance et les potentiels d'oxydo-réduction des quinones non-substituées* 72

2° *Etude des potentiels d'oxydo-réduction des quinones substituées* 75

3° *Relation entre les potentiels d'oxydo-réduction et les fréquences* $\nu_{C=O}$ 79

CHAPITRE IV. — DIAGRAMMES MOLÉCULAIRES ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES P.QUINONES 83

1° *Généralités* 83

2° *Etude des quinones vraies* 85

A. Généralités 85

B. Réactivité des doubles liaisons 87

C. Additions 1,4 93

D. Réactions radicalaires 100
E. Réactions diverses 102

3° *Etude des quinones méso* 103

A. Généralités 103
B. Absence des réactions caractéristiques des quinones vraies 104
C. Action des oxydants 104
D. Action des halogènes 105
E. Substitutions électrophiles 105

4° *Etude du* C=O *quinonique* 105

5° *Réactions des quinones avec les organo-magnésiens* 109

TROISIEME PARTIE. — **Préparations et études chimiques effectuées au cours de cette étude** 111

Introduction 113

Chapitre premier. — Série de la p.benzoquinone 115

1° *Résultats expérimentaux* 115
2° *Interprétation des résultats* 124

Chapitre II. — Série de la naphtoquinone-1,4 127

1° *Préparation de naphtoquinones-1,4 halogénées* 127
2° *Préparation d'époxydes* 130
3° *Préparation de la diméthyl-2,3 naphtoquinone-1,4* 130

Chapitre III. — Série de l'anthraquinone-1,4 131

1° *Synthèses de quelques anthraquinones-1,4* 131
2° *Produits d'halogénation de quelques anthraquinones-1,4* .. 135
3° *Commentaires sur la série de l'anthraquinone-1,4* 141

RESUME ET CONCLUSIONS 143

APPENDICE I. 151
— II. 158
— III. 160
— IV. 162

BIBLIOGRAPHIE 165

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LA NOTION DE FRÉQUENCE DE GROUPE

Vu et approuvé :
Bordeaux, le 26 octobre 1956.
Le Doyen
de la Faculté des Sciences :
G. Brus.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 29 octobre 1956.
Le Recteur
de l'Académie de Bordeaux :
E. Delage.

IMPRIMERIE BIERE
18-22, rue du Peugue
BORDEAUX

—

2611. N° 662 imprimeur
Dépôt lég. : 2e trim. 1958